

Kortlægning af kemiske stoffer i tekstilfarver

Kurt Egmoser og Jane Pors
Eurofins

Kortlægning af kemiske stoffer
i forbrugerprodukter, Nr. 58 2005

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING	7
SUMMARY	9
1 KORTLÆGNING	11
1.1 DEFINITION	11
1.2 FORMÅL	11
1.3 FREMGANGSMÅDE	11
1.4 PRODUKTER	12
1.4.1 Dekorationsfarver	12
1.4.2 Produkter til indfarvning af tekstiler	13
1.5 MÆRKNINGSORDNINGER	13
1.5.1 CE-mærket	13
1.5.2 Fællesrådet for forrnings- og hobbymaterialer	14
1.6 INDHOLDSSTOFFER	15
1.6.2 Indholdsstoffer i produkterne	16
1.6.3 Valg af produkter og valg af analyser	17
2 ANALYSEMETODER	19
2.1 PRØVEPRÆPARATION	19
2.2 KVALITATIV BESTEMMELSE AF FLYGTIGE OG SEMIFLYGTIGE FORBINDELSER (GC/MS SCREENING)	19
2.3 KVALITATIV BESTEMMELSE AF METALLER (RØNTGEN)	19
2.4 KVANTITATIV BESTEMMELSE AF METALLER (ICP)	19
2.5 KVANTITATIV BESTEMMELSE AF FLYGTIGE OG SEMIFLYGTIGE FORBINDELSER (GC/MS SCREENING)	20
2.6 KVANTITATIV BESTEMMELSE AF AZOFARVESTOFFER	20
3 RESULTATER	21
3.1 KVALITATIV BESTEMMELSE AF METALLER (RØNTGEN)	21
3.2 KVALITATIV BESTEMMELSE AF FLYGTIGE OG SEMIFLYGTIGE FORBINDELSER (GC/MS SCREENING)	22
3.3 KVANTITATIV BESTEMMELSE AF METALLER (ICP)	26
3.4 KVANTITATIV BESTEMMELSER AF AZOFARVESTOFFER	27
3.5 KVANTITATIV BESTEMMELSE AF FLYGTIGE OG SEMIFLYGTIGE FORBINDELSER (GC/MS SCREENING)	27

Forord

Der er tiltagende fokus på den kemi, som vi udsættes for i dagligdagen. Stoffer med uønskede effekter er i flere undersøgelser fundet i almindeligt forekommende produkter på markedet. Derfor har Miljøstyrelsen igangsat en indsats for kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter – herunder kortlægning og undersøgelse af kemiske stoffer i tekstilfarver til hobbybrug. Der findes en del produkter til dekorerende og farvning af tekstiler til hobbybrug. Stoftrykfarver, farver til f.eks. silketryk og batikfarvning samt tusch og farvepenne til tekstiler. Der er stor mulighed for hudkontakt både ved påføring og efterfølgende brug. Hvis der findes flygtige stoffer, er der mulighed for indånding ved påføring og efterfølgende tørring. Efterfølgende tøjvask kan betyde, at stofferne afgives til miljøet. For nogle stoffer kan det betyde en øget indirekte miljøbelastning hos forbrugerne.

Formålet med projektet er at identificere, hvilke kemiske stoffer som anvendes i tekstilfarver ved farvning eller dekorerende af tekstiler til privat brug. Endvidere skal projektet klarlægge omfanget af private forbrugere og institutioners brug af tekstilfarver, således at en eventuel risiko kan vurderes på baggrund af resultaterne af projektet.

Sammenfatning

Tekstilfarver kan inddeles i dekorationsfarver og produkter til indfarvning af tekstiler, hvoraf ca. 80% af det samlede forbrug udgøres af den sidste gruppe. Gruppen af dekorationsfarver omfatter produkter som filtspidspenne, pop-up farver og transferfarver. Gruppen af produkter til indfarvning af tekstiler omfatter stoffarver, der enten er beregnet til at indfarve eller dække tekstiler i større omfang. Forbruget er ca. 30.000 kg pr. år i Danmark. Der blev i alt fundet 42 produkter ved kortlægningen.

15 produkter blev udtaget til de indledende screeninger som var røntgenanalyse for metaller og analyse for flygtige komponenter. Ved røntgenanalysen blev der bl.a. påvist kobber, antimon og en enkelt påvisning af bly i produkterne.

En specifik analyse for kobber, antimon og bly blev udført på de produkter, hvor metallerne blev påvist ved røntgenanalysen. Niveaue for antimon var 64-84 mg/kg påvist i tre produkter og for kobber var niveaue 38-2400 mg/kg ligeledes påvist i tre produkter. Der kunne ikke påvises bly over detektionsgrænsen.

Fem produkter blev udtaget til analyse for azofarvestoffer. Der kunne ikke påvises aromatiske aminer, hvilket indikerer at produkterne ikke indeholder ulovlige azofarvestoffer.

Ved den kvalitative analyse for flygtige stoffer blev der påvist flere glycoler og opløsningsmidler.

Ved indholdsanalysen blev der påvist flere glycolforbindelser i niveauer fra 36 mg/kg til 53.000 mg/kg. Der er endvidere påvist andre typer af opløsningsmidler som f.eks. alkoholer i niveauer fra 150 mg/kg til 1300 mg/kg.

Summary

Textile dyes can be divided into decoration dyes and products for textile dyeing of which 80% of the total consumption is composed of the latter. The group of decoration dyes includes products as felt-tip pens, pop-up dyes, and transfer dyes. The group of products for textile dyeing includes textile paint intended for dyeing or covering textiles in larger proportions. The annual Danish consumption is approximately 30,000 kg. A total of 42 products were identified at the mapping process.

15 products were taken for the initial analyses consisting of X-ray analyses for metals and analyses for volatile compounds. The X-ray analysis detected copper, antimony, and a single detection of lead.

A specific analysis for copper, antimony, and lead was performed on the products with metal detection at the X-ray analysis. The level for antimony was 64-84 mg/kg detected in three products and copper detected levels between 38-2400 mg/kg likewise detected in three products. Lead was not detected above the limit of detection.

Five products were taken for azo-dye analysis. Aromatic amines could not be detected indicating that the products contained no illegal azo dye.

The qualitative analysis for volatile compounds detected several glycols and solvents.

The content analysis indicated more glycol compounds in levels from 36 mg/kg to 53,000 mg/kg. Furthermore, other types of solvents as e.g. alcohols were detected in levels from 150 mg/kg to 1300 mg/kg.

1 Kortlægning

1.1 Definition

Tekstilfarver til hobbybrug defineres i denne sammenhæng som produkter, der er beregnet til indfarvning og dekorering af tekstiler og tekstile overflader, og som ikke er beregnet til industrielt brug.

1.2 Formål

Formålet med kortlægningen er at identificere, hvilke produkter af tekstilfarver der sælges i Danmark, og i hvilke mængder disse produkter sælges til institutioner og privat brug.

1.3 Fremgangsmåde

For at kortlægge leverandører af tekstilfarver til det danske marked er følgende aktiviteter inkluderet:

- Besøg hos detailhandlen
- Kontakt til brancheforeninger
- Søgning på Internettet
- Kontakt til kommuners og institutioners indkøbsansvarlige

For at kortlægge hvilke tekstilfarver, der findes på det danske marked til hobbybrug, er detailhandlen blevet besøgt – herunder Dansk Supermarked (Føtex og A-Z), COOP (Kvikly Xtra), Søstrene Grene, Panduro Hobby og Stof & Stil.

Medlemmer af Fællesrådet for formnings- og hobbymaterialer (FFFH), der er en forening af producenter, importører og forhandlere af hobbymaterialer i Danmark, er blevet kontaktet skriftligt med telefonisk opfølgning i de tilfælde den skriftlige henvendelse ikke umiddelbart resulterede i brugbare oplysninger. Fællesrådet består i dag af 25 virksomheder ligeligt fordelt mellem producenter, importører og forhandlere. De medlemmer der arbejder med tekstilfarver er angivet som: A.V. Form A/S, Brio A/S BB Institutionssalg, Creativ Company, Vestergaard A/S, Nordform, Panduro Hobby A/S, Pébéo Color Scandinavia ApS og Schjerning's Farver A/S.

På Internettet er der søgt efter yderligere udbydere af tekstilfarver, hvilket ikke førte til flere leverandører. Dette er desuden suppleret med en undersøgelse af indkøb af tekstilfarver til brug på tekstil- og designskolerne, Danmarks Designskole og TEKO samt i kommunale institutioner samt tekstil- og designskolerne Danmarks Designskole og TEKO. Der har således været kontakt til fem større kommuner. Det skal her præciseres, at dette ikke er en dækkende undersøgelse af kommunernes indkøbsmønstre, men udelukkende udgør en mindre stikprøve. De tre kommuner oplyser, at de har fælles indkøbsordninger for alle kommunens skoler, institutioner m.v., hvilket i praksis betyder, at kommunen har indgået aftale med en eller flere forhandlere, hvor al indkøb af hobbymaterialer skal foretages. To kommuner oplyser, at der ikke er indgået fællesaftaler for indkøb af hobbymaterialer. Statens og

Kommunernes Indkøbs Service A/S oplyser, at der ikke foreligger en indkøbsaftale for hobbymaterialer. Kontakten til kommunerne og Indkøbs Institutionerne gav ingen nye udbydere af tekstilfarver.

Alle kortlagte produkter udbydes både til private og institutioner. Bortset fra at farver til hånd- og maskinfarvning primært anvendes til privat brug, er der ikke markante forskelle på, hvilke typer produkter der anvendes privat og i institutionerne.

Under kortlægningen blev der fundet frem til i alt 42 produkter, af hvilke de fleste produkter forhandles i forskellige farvevarianter. Hovedparten er fremstillet i Danmark, Frankrig, Tyskland, England og Fjernøsten. På baggrund af oplysninger om produktionsmængder og vurderinger fra FFFH skønnes det, at der i alt i 2002 blev solgt godt 30.000 kg tekstilfarvepræparater til hobbybrug i Danmark. Ca. 80% af produkterne sælges via FFFH's medlemmer.

For 11 produkter er det ikke inden for projektets tidsramme lykket at fremskaffe oplysninger om indholdsstoffer, hvilket betyder, at vi ikke har været i stand til at få oplysningerne fra virksomhederne indenfor den tid og med de ressourcer, der har været til rådighed. Generelt gælder dette for produkter fra leverandører, der ikke er medlemmer af FFFH.

1.4 Produkter

Undersøgelsen resulterede i opdeling af tekstilfarver i to hovedgrupper:

- Dekorationsfarver
- Produkter til indfarvning

De to hovedgrupper er endvidere opdelt i fem forskellige undergrupper opdelt efter brug og effekt.

De angivne mængdefordelinger anført i afsnit 1.4.1 og 1.4.2 er skønnet ud fra de foreliggende oplysninger om importerede og producerede mængder til det danske marked og vurderinger fra FFFH.

1.4.1 Dekorationsfarver

Denne gruppe omfatter produkter beregnet til dekoration af materialer. Produkterne anvendes kun på begrænsede områder og dermed kun i begrænsede mængder. Forbruget inden for denne gruppe udgør under 20% af det totale forbrug af tekstilfarver.

1.4.1.1 *Filtspidspenne*

Produkterne omfatter penne med filtspids (også kaldet tekstiltusser). Filtspidspenne er specielt velegnet for dekoration på T-shirts og bomuldstøj. Forskellige spidser benyttes til at opnå forskellige effekter og tykkelser af stregerne.

1.4.1.2 *Pop-up farver*

Gruppen omfatter produkter, der efter tørring "popper" op ved varmepåvirkning. Farverne bruges som konturfarver og til mindre motiver.

1.4.1.3 Transferfarver

Disse farver overføres fra et bæremedie af plast til tekstilet under påvirkning af varme. Farven males på bæremediet. Når farven er tør, danner den en modstandsdygtig blød film, der kan overføres til de fleste tekstiler. Efter at motivet er fikseret, kan det pilles af og placeres på ny eller opbevares til senere brug.

1.4.2 Produkter til indfarvning af tekstiler

Denne gruppe omfatter produkter, der er beregnet til at indfarve eller påføre større arealer. Over 80% af den anvendte mængde tekstilfarver ligger inden for denne gruppe.

1.4.2.1 Farver til hånd- og maskinfarvning

Gruppen omfatter produkter beregnet til indfarvning/genfarvning af metervarer og færdigvarer i vaskemaskiner eller ved håndfarvning i kar. Denne gruppe adskiller sig fra de øvrige ved, at produkterne hovedsageligt anvendes i private husstande. Antallet af produkter inden for denne undergruppe er begrænset.

1.4.2.2 Stoffarver

Gruppen omfatter flydende farveopløsninger, der påføres tekstilet med penne, pensler og lignende, til silkemaling og stoftryk. Denne undergruppe er langt den største med hensyn til antal af forskellige produkter.

1.5 Mærkningsordninger

Under kortlægningen er der fundet produkter mærket med CE-mærket og med Fællesrådets egen mærkning. Disse produkter udbydes både til private og institutioner.

1.5.1 CE-mærket

CE-mærket angiver, at produktet lever op til en europæisk standard. Mærket påføres af producenten eller importøren og fortæller, at produktet lever op til regler om sikkerhedskrav, der er vedtaget for den pågældende type af produkter i EU.

Produkter, som kan anvendes som legetøj eller anbefales til specifikke stykker legetøj, skal leve op til sikkerhedskravene for legetøj. Disse krav findes i Bekendtgørelse nr. 329 af 23/05/1995 om *Sikkerhedskrav til legetøj og produkter, som på grund af deres ydre fremtræden kan forveksles med levnedsmidler* og i de standarder, der henvises til i denne bekendtgørelses bilag 3. Det er specielt reglerne om kemiske egenskaber, der er relevante for tekstilfarver. Reglerne siger, at produktet ved brug ikke må udgøre en sundhedsrisiko som følge af indtagelse, indånding eller berøring med huden, slimhinderne eller øjnene. Produktet må ikke indeholde farlige stoffer. Der er desuden krav til maksimal biotilgængelighed pr. dag af forskellige tungmetaller i henhold til CEN-standard nr. EN71-3 i Legetøjsbekendtgørelsens bilag 3.

Blandt de registrerede tekstilfarver er to produkter CE-mærket og for et produkt er det anført, at det lever op til reglerne for legetøj efter standarden EN71-3.

1.5.2 Fællesrådet for formnings- og hobbymaterialer

Fællesrådet for formnings- og hobbymaterialer (www.fffh.dk) har udarbejdet en række krav til formnings- og hobbymaterialer, som skal sikre, at materialerne ikke har en uønsket effekt på miljøet og ikke unødigt påvirker børns sundhed og trivsel. Samtidig skal kravene sikre et reelt grundlag at vurdere de aktuelle produkter på. Kravene indebærer blandt andet, at hvert produkt skal følges af et dansk sikkerhedsdatablad, udarbejdet i henhold til Arbejdstilsynets regler (Leverandør brugsanvisning).

Produkterne placeres i en af fire kategorier (A, B, C eller D). Indplaceringen i kategorier skal ifølge reglerne fremgå på hyldeforkant, i kataloger og i andet materiale.

1.5.2.1 Kategori A

Kan benyttes af børn fra 3 år. FFFH's regler for gruppe A produkter er skarpere end dansk lovgivning foreskriver. For at produkter kan indplaceres i kategori A, skal de leve op til de krav, der er anført nedenfor:

PRODUKT	
Er der udarbejdet et dansk sikkerhedsblad? Ja	NEJ Sikkerhedsblad skal udarbejdes
Kendes den fuldstændige sammensætning? Ja	NEJ 100 % oplysninger skal indhentes fra producent og råvareproducent, før det kan vurderes om produktet kan sælges
Skal produkter klassificeres/mærkes? Nej	JA Kasseret
Afgivelse/migration af fareklassificerede stoffer over bagatelgrænserne? Nej	JA Kasseret
Indhold af tungmetaller over grænsen? Nej	JA Kasseret Forbudt iht. legetøjsstandard
Indhold af flygtige stoffer, herunder organiske opløsningsmidler over grænsen? Nej	JA Kasseret
Indhold af kræftfremkaldende stoffer over grænsen? Nej	JA Kasseret
Indhold af reproduktionsskadende stoffer over grænsen? Nej	JA Kasseret
Indhold af allergifremkaldende stoffer over grænsen? Nej	JA Kasseret
Indhold af sensibiliserende stoffer over grænsen?? Nej	JA Anmærkning i sikkerhedsdatabladet
Indhold af konserveringsmidler over grænserne i.h.t. kosmetiklovgivningen? NEJ	JA Kasseret

Godkendt iht. Fællesrådets kriterier for kategori A produkter

1.5.2.2 Kategori B

Kan benyttes af børn fra 3 år under kyndig vejledning af voksne. Meget lavt indhold af farlige stoffer. Produktet lever op til legetøjsbekendtgørelsens krav.

1.5.2.3 Kategori C

Må ikke benyttes af børn og unge under 15 år. Produktet lever ikke op til legetøjsbekendtgørelsens krav.

1.5.2.4 Kategori D

Må kun benyttes af voksne. Produktet er fareklassificeret.

Alle kortlagte produkter, med undtagelse af ét produkt, er vandbaserede. Af alle produkter er 24 oplyst at være A-mærket. Mærkningen fremgår af sikkerhedsdatablade og/eller produktinformation. Der er fundet fire produkter, som er oplyst at være C-mærket samt ét produkt, som er D-mærket. En silkefarve er indplaceret i gruppe C pga. indhold af ethanol og diethylenglycol. En fortynder til denne farve er indplaceret i gruppe D grundet indhold af ethanol og butyldiglycol.

Øvrige produkter indplaceret i gruppe C er to "finish" produkter (lak med glimmer), der påføres tekstilfarverne som en slutbehandling (men som ikke er en nødvendig del af processen) og et limpræparat, der sælges som tilbehør til tekstilfarveprodukterne.

Der ud over er to produkter klassificeret som hhv. sundhedsskadeligt (Xn) og lokalirriterende (Xi) og vil dermed blive indplaceret i kategori D efter Fællesrådets regler. Det drejer sig om farveprodukter til hånd- og maskinfarvning.

For de øvrige produkter mangler oplysninger (se 1.3).

1.6 Indholdsstoffer

Der er generelt fire grundkomponenter i et typisk farveprodukt:

1. Bindemiddel
2. Opløsningsmiddel
3. Pigmenter
4. Additiver

1.6.1.1 Bindemidler

Bindemidlerne har til opgave at binde farven til underlaget. Det er små polymerer (acryl- og urethanbinderer til pigmentfarvning) i en vandig opløsning (dispersion). Typisk bruges der 3-5 monomerer til ét produkt f.eks. butylacrylat og vinylacetat. Indholdet af restmonomerer ligger på niveauer fra 0,001% til 0,1%. Produkternes indhold af bindemiddel varierer meget. I nærværende undersøgelse indgår produkter med et bindemiddel indhold fra ca. 15-98%.

1.6.1.2 Opløsningsmidler

Opløsningsmidlet skal holde bindemidlet og pigmentet flydende og give produktet den rette konsistens. Det skal fordampe under tørringen, således at farven bliver fast. I produkter som tekstilfarver til hobbybrug vil opløsningsmidlet typisk være vand. Koncentrationen af opløsningsmiddel i de enkelte produkttyper varierer meget. Indholdet varierer i nærværende undersøgelse fra 20% op til mere end 80%.

1.6.1.3 Pigmenter

Hvide pigmenter som f.eks. titandioxid og calciumcarbonat bruges ofte til at give fylde til produktet, hvor den tonede pigment giver farven til produktet, når den skal være alt andet end hvid. Der findes naturlige uorganiske pigmenter som f.eks. okker, grafit og umbra samt syntetiske uorganiske pigmenter som titandioxid, zinkoxid og blychromat. Pigmenter er generelt uopløselige, hvorfor de fleste farver er suspensioner. Organiske pigmenter/farvestoffer kan ligeledes findes i naturen som f.eks. indigo og klorofyl eller som syntetisk fremstillede farvestoffer som azo-, anthrachinon- og acridinpigmenter/farvestoffer.

Reaktivfarvestoffer er især velegnede til cellulosefibre, f.eks. bomuld, hvor farvestoffet danner en kovalent binding (kemisk binding) til cellulosefibreren. Pigmenter er ikke opløselige i vand og fastholdes til fiberens overflade ved hjælp af et bindemiddel, som omgiver pigmentpartiklerne og "klæber" dem til fiberens overflade. Syrefarvestoffer er især velegnede til farvning af uld, hvor syrefarvestoffets reaktive gruppe (sulfonsyregruppe) knytter sig til uldens aminogrunder.

Indholdet af pigmenter og farvestoffer i farvestofprodukterne afhænger af farvenuancen. Lyse nuancer indeholder mindre mængder af pigmenter og farvestoffer end mørke. Indholdet varierer i nærværende undersøgelse fra <5% til over 65%.

1.6.1.4 Additiver

Der findes mange typer af additiver. Ofte vil der være tilsat opløsningsmidler som *filmdannelsesmiddel*, som sikrer, at filmen flyder sammen. Det kan være stoffer som butylglycol og mineralisk terpentin (hurtigt fordampende) eller propylenglycol og butyldiglycol, som er mere langsomt fordampende.

Indholdet af filmdannelsesmidler vil typisk være på et niveau fra få procent til mere end 10% afhængig af, hvor blank overfladen på produktet er.

Konserveringsmidler skal reducere risikoen for vækst af bakterier og svampe.

Det ses ofte at være en blanding af isothiazoloner.

Overfladeaktive stoffer som tensider, phosphater og silikoner kan tilsættes for at stabilisere bindemiddel dispersionen og befugte pigmenter og overflader.

Nogle farveprodukter er tilsat *blødgørere* som f.eks. phthalater for at gøre det tørre produkt mere fleksibelt, hvorimod andre er blødgjort ved opbygningen af polymeren.

Dannelse af visse polymersystemer sker under tilstedeværelse af en *hærder*, typisk en amin-forbindelse.

Endelig kan nævnes, at de vandbaserede produkter kan indeholde *befugtningsmidler* oftest højtkogende polære forbindelser som f.eks. glycoler for at nedsætte overfladespændingen.

1.6.2 Indholdsstoffer i produkterne

Langt den overvejende del af de kortlagte produkter er opløselige i vand og skal ikke klassificeres efter Miljøstyrelsens mærkningsregler. Der ses dog hyppigt indhold af stoffer, som optræder på Bekendtgørelse nr. 439 af 3. juni 2002 *Listen over farlige stoffer* men i så ringe mængder, at produktet ikke skal mærkes.

Hovedparten af tekstilfarverne er baseret på reaktivfarvestoffer og pigmenter, enkelte på syrefarvestoffer.

Kortlægningen har afdækket brugen af følgende konserveringsmidler: 5-chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on/2-methyl-4-isothiazolin-3-on (kathon), phenoxyethanol og parabener. Konserveringsmidler er tilsat i mængder fra 9 og op til 2000 ppm.

Enkelte produkter er opløsningsmiddelbaserede, hvor de anvendte opløsningsmidler er ethanol, diethylenglycol og 2-amino-2-methylpropanol.

1.6.3 Valg af produkter og valg af analyser

I samråd med Miljøstyrelsen blev der udvalgt 15 produkter ud fra betragtninger om at medtage produkter fra de forskellige produktgrupper (afsnit 1.4), danske og udenlandske varer, produkter der kommer fra forskellige salgssteder (postordre, specialforretninger og supermarkeder), og produkter der sælges i stor mængde.

Princippet for valget af analyser er, at der indledningsvis foretages en kvalitativ screening af et større antal produkter, og på baggrund af analyseresultaterne foretages en kvantitativ analyse af udvalgte produkter. De indledende kvalitative analyser omfatter røntgenanalyse for metaller og GC/MS screeningsanalyse for flygtige stoffer og semiflygtige stoffer.

De kvantitative analyser blev valgt ud fra en erfaring med farvestoffer. Det var forventet, at de mest kritiske kemiske stoffer kan findes i følgende stoffliste:

- Organiske solventer (opløsningsmidler)
- Tungmetaller (pigmenter)
- Azoforbindelser (farvestoffer)
- Aminer (urenheder fra fremstilling af azo-farvestoffer)
- Phthalater og adipater (blødgørings- og fixeringsmidler)
- Biocider (konserveringsmidler)

GC/MS screeningen for indhold af ekstraherbare organiske stoffer vil inkludere opløsningsmidler, phthalater og adipater samt en del af konserveringsmidlerne og aminerne. ICP analysen for metaller vil inkludere de metaller, der udvælges. En analyse for aromatiske aminer vil påvise en eventuel tilstedeværelse af ulovlige azofarvestoffer.

I tabellen, på næste side, er angivet hvilke analyser, der foretages på hvert produkt.

Tabel 1 Produkter udvalgt til nærmere analyse

Produkt nr.	Produkt-gruppe	Vand-baseret	Metaller	Flygtige og semi-flygtige stoffer	Azofarvestoffer	Flygtige og semi-flygtige stoffer	Udvalgte metaller
			Kvalitativ screening	Kvalitativ screening	Kvantitativ	Kvantitativ screening	Kvantitativ
1	Filtspids pen	x	x	x	x	x	x
2	Filtspids pen	x	x	x			x
3	Filtspids pen	x	x	x			x
4	Pop-up farve	x	x	x	x	x	
5	Pop-up farve	x	x	x		x	
6	Transfer farve	x	x	x			
7	Transfer farve	x	x	x		x	
8	Maskinfarve	x	x	x			
9	Stoffarve	x	x	x		x	
10	Stoffarve	x	x	x	x	x	
11	Stoffarve	x	x	x	x		
12	Stoffarve	x	x	x	x	x	x
13	Stoffarve	x	x	x			
14	Stoffarve	x	x	x			x
15	Stoffarve	x	x	x			

De produkter der er udvalgt til analyserne for specifikke metaller og den kvantitative screening er baseret på resultaterne fra de indledende screeninger.

Produkterne til analyse for azofarvestoffer er udvalgt ud fra kriterier om at repræsentere forskellige producenter (5 i alt) og produktgrupper (3 i alt). Derudover har Miljøstyrelsen ønsket at der blev valgt røde eller blå farvenuancer.

2 Analysemetoder

2.1 Prøvepræparation

Prøverne bestod af tuschpenne, flydende produkter og pulver produkter. For de flydende produkter samt produktet på pulverform er prøverne afvejet og benyttet direkte. For tuschpennene blev patronen taget ud og benyttet som selve prøven. Indholdet i farveblandingen vil derfor være væsentlig større end i patronen.

2.2 Kvalitativ bestemmelse af flygtige og semiflygtige forbindelser (GC/MS screening)

1 g prøve blev afvejet i et 50 ml membranglas. Prøven blev inkuberet i varmeskab ved $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ i 2 timer. En delmængde af gasfasen blev injiceret direkte og analyseret ved gaschromatografi med massespektrometrisk detektion (GC/MS). Påviste komponenter blev identificeret ved brug af NIST bibliotek over massespektre og manuel evaluering af spektrene. Indholdet af de påviste komponenter er kvantificeret relativt, således at en afgivelse af 1-4 krydser indikerer mængden af komponenten i produktet. De semikvantitative angivelser af indholdet refererer til mængden af komponenten i produktet og ikke i gasfasen. Analyseusikkerhed: 15-20% RSD. Anslået detektionsgrænse: 10-50 mg/kg.

2.3 Kvalitativ bestemmelse af metaller (røntgen)

En delprøve af produkterne blev undersøgt ved røntgen-teknik for indhold af alle metaller. Analyseusikkerhed: 10% RSD. Detektionsgrænse: 5-10 mg/kg.

2.4 Kvantitativ bestemmelse af metaller (ICP)

Ca. 0,25 g prøve blev oplukket med svovlsyre og salpetersyre i mikrobølgeovn ved en effekt stigende fra 250 W til 650 W i løbet af 34 min. Ekstraktet blev filtreret, og de opløste metaller blev bestemt efterfølgende ved Inductively Coupled Plasma (ICP).
Analyseusikkerhed: 10% RSD. Detektionsgrænse: 1-2 mg/kg.

2.5 Kvantitativ bestemmelse af flygtige og semiflygtige forbindelser (GC/MS screening)

En delprøve af produktet ekstraheres med dichlormethan tilsat interne standarder. Blandingen udrystes i 2 timer og henstår ca. 16 timer. For at påvise de meget flygtige komponenter blev der ligeledes foretaget en ekstraktion af en delprøve med dimethylformamid. Blandingen blev ligeledes udrystet i 2 timer med henstand i ca. 16 timer. En delprøve af ekstrakterne blev udtaget og analyseret direkte ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS) ved at scanne over et større masseområde. Påviste komponenter blev identificeret ved brug af NIST bibliotek over massespektre og manuel evaluering af spektrene. De komponenter der var usikre i identifikationen er angivet med * i tabellen, og de komponenter der udelukkende kunne identificeres til en gruppe er angivet med en gruppebetegnelse. Endelig er de komponenter der ikke kunne identificeres angivet som uidentificerede.

For de komponenter der blev påvist ved det kvalitative analyse for flygtige stoffer (afsnit 2.2), blev indholdet beregnet kvantitativt overfor eksterne standarder, hvor det var muligt. De øvrige påviste komponenter blev beregnet semikvantitativt overfor interne standarder.

Analyseusikkerheden for komponenter beregnet kvantitativt (ekstern standard) er 15-20% RSD, og for komponenter beregnet semikvantitativt (intern standard) anslås analyseusikkerheden til 50-200%.

Rapporteringsgrænse: 10-50 mg/kg.

2.6 Kvantitativ bestemmelse af azofarvestoffer

Produkter der blev udvalgt til analysen for azofarvestoffer var i den røde eller blå farveskala.

Prøverne ekstraheres med en vandig buffer opløsning og reduceres med dithionit, hvorved amindelen fraspaltes azofarvestoffet. Reaktionsprodukterne ekstraheres med t-Butylmethylether, hvorefter ekstrakterne analyseres ved brug af højtryksvæskechromatografi med Diode-Array Detektion (HPLC/DAD).

Analysen inkluderer følgende aromatiske aminer:

2,4-Diaminoanisol, 2,4-Toluylendiamin, o-Toluidin, 4,4-Oxydianilin, Benzidin, p-Chloranilin, p-Cresidin, 4,4'-Methyldianilin, 2-Naphthylamin, 4,4-Thiodianilin, 3,3-Dimethoxybenzidin, 4-Chlor-o-toluidin, 2,4,5-Trimethylanilin, 3,3-Dimethylbenzidin (= o-Tolidin), 3,3-Dimethyl-4,4-diaminodiphenyl methan, 4-Aminodiphenyl, 3,3-Dichlorbenzidin og 4,4-Methylen-bis(2-chlor-anilin)

Detektionsgrænse: 30 mg/kg. Analyseusikkerhed: 15%RSD.

3 Resultater

3.1 Kvalitativ bestemmelse af metaller (røntgen)

Resultaterne af røntgen analyserne er angivet i tabel 1. Der er udelukkende analyseret for metaller med masse fra grundstof 19 (kalium). De metaller, der ikke er angivet i tabellen, kunne ikke påvises ved analysen. Alle resultater er angivet med et antal af + svarende til den påviste mængde af metallet i produktet:

- + spormængder (mere end 5-10 mg/kg)
- ++ små mængder
- +++ moderate mængder
- ++++ store mængder.

Tabel 2 Resultater af røntgen analyserne. Resultaterne er angivet med et antal af + for mængden af påvist metal.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kalium	++	++	+	-	-	+	-	++
Calcium	++	++	++	-	+	++	++	++
Titanium	+++	+++	+++	-	++	-	++++	-
Jern	-	-	-	-	-	++	-	++
Kobber	+++	++	++	-	-	-	-	-
Zink	+	-	-	-	-	-	-	-
Strontium	-	-	-	-	-	-	-	-
Antimon	++	++	++	-	-	-	-	-
Bly	-	-	-	-	-	-	-	-

	9	10	11	12	13	14	15	
Kalium	-	-	-	++++	++	-	-	
Calcium	++	++	++	+	++++	-	++	
Titanium	-	-	-	++++	++	-	++++	
Jern	++	-	-	++	++	-	-	
Kobber	-	-	-	++	-	-	-	
Zink	-	-	-	-	-	-	+++	
Strontium	-	-	-	-	++	-	-	
Antimon	-	-	-	-	-	-	-	
Bly	-	-	-	-	-	+	-	

Metaller såsom cadmium, chrom og bly er metaller, der tidligere kunne forekomme i farveprodukter. Cadmium og chrom kunne ikke påvises i produkterne i undersøgelsen, og bly blev udelukkende påvist i ét produkt. Titanium, der er påvist i to produkter, kunne evt. skyldes et indhold af titandioxid, der anvendes som hvid pigment og fyldstof. Dette gælder ligeledes for calcium, der kunne skyldes et indhold af calciumcarbonat, der ligeledes kan bruges som fyldstof eller hvid pigment. Prøve 1, 2 og 3 er alle filtpids penne. Prøve 3 er analyseret i én farve, hvorimod resultaterne for prøve 1 og 2 angiver en gennemsnitsværdi for flere

farver. Prøve 1 og 2 blev senere i projekt forløbet analyseret for flere farver enkeltvist for at identificere en eventuel forskel mellem de enkelte farver. De farver hvor der blev påvist det største indhold af kobber og bly blev udtaget til yderligere analyse ved ICP (2.3).

De øvrige produkter, hvor der blev påvist et indhold af kobber, antimon og bly blev ligeledes analyseret for disse metaller ved ICP.

3.2 Kvalitativ bestemmelse af flygtige og semiflygtige forbindelser (GC/MS screening)

På de følgende sider er de semikvantitative resultater af analysen for flygtige og semiflygtige forbindelser angivet. Antallet af krydser i tabellen giver en indikation af mængden af stof i produktet:

+	små mængder
++	moderate mængder
+++	store mængder.

Tabel 3 Resultater af headspace analyserne. Resultaterne er semikvantitative

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Acetaldehyd						+							+	++	
Acetone				+++	+++		++	+	++	++	+++	+++	++	+++	
Alkanblanding inkl. cyclohexaner	+++								++	++++	++++	++++			+++
C8-C9 alkaner	++	+												++	
C16 aromater								++							
C17 aromater								+++							
Butanal						++								+	
Butanamin							+								
1-Butanol	+++	++			++++	++	++		+++		+++	+++	+++	++	++
2-Butanol												+			
2-Butanon												+	+		
Butansyre, butylester					++							++		++	
Butenal						++								+	
Butoxyethanol		++													
2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol							++								
Butylacetat	++			++	++						+++	++	+		+
n-Butylether	++			+++	++						+++	++	++	++	
Butylpropanat	++			++	++						+++	++	++	++	
4-Cyanocyclohexen										++++					
Cyclopentanon															++
Dichlormethan								+							
Diethylphthalat			+++				++								
Dimethoxy methan										++					
1,4-Dioxan	+				++				++		+				
Di-tert-butyl peroxid														++	
Eddikesyre								+		++					
Ethanol					+++		+		++			++	++		+
Ethylacetat	+													++	++
Ethylbenzen				++	+		++				++				
2-Ethyl-1-hexanol		++	++	++		+			++					+	

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
2-Ethylhexylacetat		++													
Heptanon												++			
Hexan		+													
Isopropylbenzen				+											
Kodaflex								++							
1-(2-Methoxy-1-methylethoxy), 2-propanol				++											
Methyl cyclopentan		+													
3-Methyl 4-heptanon												++			
Methylmetacrylat				+											
2-Methyl-1-propanol			++	+										+++	
2-Methyl-2-propanol				+++	+++		++		+++		+++	+++		+++	
n-Methyl-pyrrolidon							++								++
Methylstyren	++														
2,2,4,6,6-Pentamethyl heptan															+++
Phenol	+					+		+					(+)		
2-Phenoxy-ethanol														+++	
Phthalsyreaanhydrid															+
2-Propanol	++++	++													++
Propylacetat														+	
Propylenglycol						+	+			++			++	+++	
Pyridin											+				
Styren	+	++								++	++				
Texanol (isomer)		++											+++		
Texanol (isomer)		++											+++		
Triethylamin							+++								++
Trimethylsilanol															++
Trishydroxymethyl-propantrimethacrylat			+												
Xylen (alle isomerer)				++	++	++	++				++				

Screeningerne for flygtige komponenter viser, at produkterne indeholder et stort og meget varierende antal af stoffer.

Mest dominerende er indholdet af meget flygtige opløsningsmidler som alkoholer (f.eks. ethanol, butanol, ethylhexanol og methyl-propanoler), ketoner (f.eks. acetone), ethere (f.eks. n-butylether), estere (f.eks. ethylacetat og butylpropanat) og alifatiske og aromatiske kulbrinter (f.eks. C₈-C₉ alkaner, xylene og methylstyren). Disse stoftyper er til stede i de fleste produkter, og det er karakteristisk, at de også findes i de vandbaserede produkter. Stofferne kan enten være tilført produktet for at optimere opløseligheden af et eller flere additiver, eller være indført med et af produktets råvarer (f.eks. som opløsningsmiddel).

Også en række andre – og mindre flygtige - stoffer findes i nogle produkter i mode-rate til store mængder. Det drejer sig f.eks. om phthalater (f.eks. diethyl-phthalat), højt kogende aromatiske og alifatiske kulbrinter (f.eks. cyclohexan-derivater, C₁₆-C₁₇ aromater og pentamethylheptan), alkoholer (f.eks. phenoxy-ethanol) samt 4-cyano-cyclohexen. Formålet med tilstedeværelsen af disse stoffer er meget varierende, og kan være som overfladeaktive stoffer, konserveringsmidler, dispergeringsmidler mm.

3.3 Kvantitativ bestemmelse af metaller (ICP)

Resultaterne af de specifikke metalanalyser er angivet i tabel 3. Alle resultater er angivet i mg/kg.

Tabel 4 Resultater af metal analyserne. Resultaterne er angivet i mg/kg.

	DG	1	2	3	12	14
Antimon	1	78	64	84	*	*
Kobber	2	2400	170	38	54	*
Bly	1	*	*	*	*	-

DG: betyder detektionsgrænse

-: betyder under detektionsgrænsen

*: betyder ikke analyseret

Som nævnt ved røntgenanalysen er der foretaget analyse for antimon, kobber og bly i produkt 1 og 2, der begge er filtspids penne. Analysen er foretaget på den farve, hvor der blev påvist det største indhold af kobber og bly ved røntgenanalysen. Derfor angiver resultaterne i tabel 3 sandsynligvis det maksimale indhold i den respektive produktseries farve palette. De analyserede farver var mørk blå for prøve 1 og rødbrun for prøve 2. For de øvrige produkter er der analyseret tilfældige farver, hvorfor det ikke er muligt at fastslå, hvorvidt værdierne repræsenterer gennemsnitsværdier.

3.4 Kvantitativ bestemmelser af azofarvestoffer

Ved analysen for azofarvestoffer påvises aromatiske aminer, der fraspaltes azofarvestofferne. Denne analyse inkluderer i alt 20 aminer, der oprinder fra forbudte azofarvestoffer.

Analysen omfatter følgende aminer:

- 2,4-Diaminoanisol
- 2,4-Toluylendiamin
- o-Toluidin
- 4,4-Oxydianilin
- Benzidin
- p-Chloranilin
- p-Cresidin
- 4,4'-Methyldianilin
- 2-Naphthylamin
- 4,4-Thiodianilin
- 3,3-Dimethoxybenzidin
- 4-Chlor-o-toluidin
- 2,4,5-Trimethylanilin
- 3,3-Dimethylbenzidin (= o-Tolidin)
- 3,3-Dimethyl-4,4-diaminodiphenyl methan
- 4-Aminodiphenyl
- 3,3-Dichlorbenzidin
- 4,4-Methylen-bis(2-chlor-anilin)

Produkterne 1, 4, 10, 11 og 12 blev analyseret for azofarvestoffer. Der kunne ikke påvises azofarvestoffer over detektionsgrænsen i de udvalgte produkter. Detektionsgrænsen er 30 mg/kg.

3.5 Kvantitativ bestemmelse af flygtige og semiflygtige forbindelser (GC/MS screening)

I samråd med Miljøstyrelsen blev der udvalgt 8 produkter til analyse for indhold af ekstraherbare organiske stoffer (GC/MS screening). I nedenstående tabel er angivet resultatet af denne analyse. De stoffer, der er markeret med # efter navnet, er beregnet overfor ekstern standard (analyseusikkerhed på 15-20% RSD), hvorimod alle øvrige komponenter er beregnet overfor intern standard (analyseusikkerhed på 50-200% RSD).

Tabel 5 Resultater af GC/MS screeningen. Resultaterne er angivet i mg/kg.

	1	4	5	6	7	9	10	12
Acetone	-	45	-	-	-	-	-	25
Alkohol	-	-	150	-	-	-	-	-
Azacyclotridecan-2-on	-	-	-	-	51	-	-	-
Benzaldehyd	-	3,6	-	-	-	-	-	-
Benzen, 1,3-dimethyl	-	12	-	-	-	-	-	-
Benzen, 1,4-dichloro	9,9	-	-	-	-	-	-	-
Benzen, 2,4-diisocyanato-1-methyl	-	3,2	-	-	-	-	-	-
Benzenamin, 5-chloro-2,4-dimethoxy	-	20	-	-	-	-	-	-
Benzophenon	-	-	-	-	-	8,6	-	-
1-Butanol#	150	650	690	-	77	190	-	620
2-Butylamin	-	-	-	-	53	-	-	-
Butyleret hydroxytoluen (BHT)	-	-	-	-	16	-	-	-
n-Butylether#	-	110	11	-	-	-	-	19
Caprolactam#	-	-	-	-	1100	-	-	-
2-Chloro-4-dimethylamino-6-t-butylpyrimidin	-	23	-	-	-	-	-	-
Cyanocyclohexen	-	-	-	-	-	-	110	-
1,3,5-Cycloheptatrien	-	6,5	-	-	-	-	-	-
Cyclohexan, 5-isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethyl	-	-	-	-	270	-	-	-
Cyclohexanol, 4-(1,1-dimethylethyl)- (isomere forbindelser)	-	48	-	-	-	-	-	-
1,3-Cyclopentanedione, 2-ethyl	-	-	-	-	-	-	98	-
Cyclopropan, nonyl*	-	-	10	-	-	-	-	-
Diethylenglycol# (isomere forbindelser)	53000	-	6200	-	-	-	-	-
Diisopropylenglycol#	2300	-	5000	3100	5100	390	-	4900
4,4-Dimethyl oxazolidine*	-	-	-	-	-	200	150	-
1,4-Dioxan	11	-	-	-	-	4,7	-	-
Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)#	-	-	-	-	460	-	-	-
Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)#	590	-	-	-	-	-	-	-
Ethanol, 2-phenoxy#	-	460	-	-	-	-	4900	-
Ethen, 1,2-dichloro	-	-	14	-	-	-	-	-
Ethylbenzen	-	19	-	-	-	-	-	-
Glycerin **	-	-	11000	27000	-	-	-	-
Hexa(methoxymethyl)melamin	-	-	-	-	-	-	73	67
Hexamethylentetramin#	-	49	800	-	11	22	570	860
Hexanol, 2-ethyl	-	20	-	-	-	-	-	-
Hexansyre	-	4,1	-	-	-	-	-	-
Isobutan	-	3500	2000	-	-	-	-	-
Isopropyl alkohol	1300	-	-	-	-	-	-	-
Methylen chlorid	-	-	62	-	130	-	-	-
7-Nitro-1,3,5-triazadamantan	-	-	53	-	-	-	-	-
Nonansyre	-	-	14	-	-	-	-	-
Octanol, butyl	-	-	-	-	11	-	-	-
Octansyre*	-	-	-	-	-	-	7,1	-

	1	4	5	6	7	9	10	12
2-Oxepanon	-	6,4	-	-	-	-	-	-
Parabener (sum)	-	-	-	-	-	-	600	-
Phthalat	9,8	-	5,2	-	-	7,8	-	-
2-Propanol, 1-(2-methoxy-1-methylethoxy) (isomere forbindelser)	-	220	-	-	-	-	190	180
2-Propanol, 1-(2-methoxypropoxy)	-	210	-	-	-	-	-	100
2-Propensyre, 2-methyl-, methyl ester	-	8,9	-	-	-	-	-	-
2-Pyrrolidione, 1-methyl#	-	-	-	-	740	-	-	-
Propansyre, butyl ester#	-	44	-	-	-	-	-	15
1-Propen-1.2.3-tricarboxylsyre, tributylester (isomere forbindelser)*	-	-	-	-	1500	-	-	-
Propylenglycol#	370	2300	36	-	3300	-	7100	-
Styren	-	6,6	-	-	-	-	3,8	-
Sulfo ravsyre-bis-2-ethylhexyl ester	-	150	-	-	-	-	-	-
1,1,3,3 Tetramethylbutyl phenol	-	-	-	-	-	-	-	24
Tetrasiloxan, decamethyl	-	-	-	-	6,8	-	-	-
Tributyl acetylcitrat	-	29	-	-	-	-	-	-
Tributyl citrat (isomere forbindelser)	-	-	-	-	13000	-	-	-
Tributyl phosphat	-	-	-	-	-	-	-	63
Triethylamin#	-	-	-	-	2100	-	-	-
2,4,4-Trimethyloxazolidine*	-	-	-	-	-	28	24	-
Urea*	-	200	-	-	-	-	-	-
Sum af grupperede forbindelser iøvrigt:								
Alkaner	-	22	-	-	1600	7,3	8000	3900
Alkener	-	-	14	-	-	-	18	150
Chloralkaner	-	-	34	-	4,2	-	190	-
Cykliske ethere	-	26	-	-	-	-	-	-
Estere	-	8,9	-	-	-	-	-	-
Ethere	11	-	-	-	-	8,5	-	-
Uidentificerede	75	-	-	3900	33	23	1100	1600

- Betyder ikke påvist

* Angiver bedste bud på identifikation

** Overestimeret på grund af interferens fra andre toppe

Betyder beregnet overfor ekstern standard

Der er påvist flere typer af glycol forbindelser i produkterne som diisopropylenglycol, diethylenglycol, propylen glycol, 2-propanol, 2-(2-butoxyethoxy) ethanol og 2-(2-ethoxyethoxy) ethanol. Disse glycoler anvendes typisk som opløsningsmidler. Caprolactam kan bruges som opløsningsmiddel til polymerer.

Tributyl citrat kan anvendes som blødgører i f.eks. tonere/pigmenter. Glycerin kan bruges som opløsningsmiddel, men kan ligeledes benyttes som befugtningsmiddel, dvs. som en komponent der kan holde på vand og dermed forlænge tørretiden. Hexamethylentetramin anvendes som hærder i visse produkter.

Der er påvist isobutan i de to pop-up produkter.