



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af knæklys

Kortlægning af kemiske stoffer i
forbrugerprodukter nr. 122, 2013

Titel:

Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af knæklys.

Redaktion:

Teknologisk Institut
Eva Jacobsen
Kathe Tønning
Lone F. Poulsen
Niels Elmegaard

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2013

ISBN nr.

978-87-93026-40-7

Ansvarsfraskrivelse:

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.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

| | |
|--|-----------|
| Forord | 5 |
| Konklusion og sammenfatning | 6 |
| Summary and Conclusion | 9 |
| 1. Baggrund | 13 |
| 1.1 Eksempler på anvendelser af knæklys | 13 |
| 1.2 Opbygning og virkning | 14 |
| 1.3 Beskrivelse af den kemiske reaktion | 15 |
| 1.4 Lovgivning..... | 16 |
| 1.4.1 REACH | 16 |
| 1.4.2 CLP | 17 |
| 1.4.3 Legetøj | 17 |
| 2. Kortlægning | 18 |
| 2.1 Formål med kortlægning | 18 |
| 2.2 Afgrænsning | 18 |
| 2.3 Fremgangsmåde..... | 18 |
| 2.3.1 Butiksbesøg | 18 |
| 2.3.2 Internetbesøg | 19 |
| 2.3.3 Henvendelser til producenter/importører/forhandlere..... | 19 |
| 2.4 Resultat af kortlægningen | 19 |
| 2.4.1 Resultat af generelle henvendelser..... | 19 |
| 2.4.2 Resultat af besøg i detailhandelsbutikker | 19 |
| 2.4.3 Resultat af kortlægning via internetsider..... | 20 |
| 2.4.4 Resultat af henvendelse til producenter/importører | 20 |
| 2.4.5 Resultat af forespørgsel om sammensætning og indhold | 21 |
| 2.4.6 Resultat af henvendelser til organisationer | 21 |
| 2.5 Samlet resultat af kortlægningen | 21 |
| 3. Eksponering | 23 |
| 3.1 Borgerhenvendelser vedrørende knæklys..... | 23 |
| 3.2 Eksponeringsveje ved anvendelse af knæklys | 23 |
| 3.2.1 Dermal eksponering..... | 24 |
| 3.2.2 Eksponering af øjne | 24 |
| 3.2.3 Oral eksponering..... | 24 |
| 3.2.4 Inhalation | 24 |
| 4. Sundhedsvurdering af indholdsstoffer | 25 |
| 4.1 Fremgangsmåde ved klassificering | 25 |
| 4.2 Klassificering af indholdsstoffer i knæklys | 26 |
| 5. Valg af knæklys til analyser | 28 |
| 5.1 Kriterier for køb af produkter..... | 28 |
| 5.2 Oversigt over indkøbte knæklys | 28 |
| 5.3 Mærkning af emballage | 29 |
| 6. Kemiske analyser | 30 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 6.1 | Valg af kemiske analyser | 30 |
| 6.2 | Kriterier for udtagning af delprøver til analyser | 30 |
| 6.3 | Analysemetoder | 31 |
| 6.3.1 | Metode til bestemmelse af oxiderende stoffer | 31 |
| 6.3.2 | Screeningsmetode ved GC-MS | 31 |
| 6.3.3 | Kvantitativ metode ved GC-MS | 31 |
| 6.3.4 | Metodevalidering af kvantitativ metode ved GC-MS | 32 |
| 6.4 | Resultater af kemiske analyser | 32 |
| 6.4.1 | Visuelle observationer af knæklysene | 33 |
| 6.4.2 | Resultater for indhold af oxiderende stoffer | 34 |
| 6.4.3 | Resultater for screeningsanalyse af knæklys | 35 |
| 6.4.4 | Resultater for kvantitative analyser | 36 |
| 6.5 | Sammenfatning af resultater for kemiske analyser | 38 |
| 7. | Diskussion | 40 |
| 7.1 | Sammenligning af analyseresultater og forventet indhold | 40 |
| 7.2 | Klassificering af sundhedsfare | 40 |
| 7.3 | Sundhedsskadelige effekter | 41 |
| 8. | Referencer | 43 |
| | | |
| Bilag 1: | Kortlægning - Generel henvendelse til virksomheder hvor det er vurderet at der er tale om mulige forhandlere af knæklysprodukter | 44 |
| Bilag 2: | Kortlægning - Henvendelse til virksomheder hvis produkter blev registreret i detailhandelsbutikker | 46 |
| Bilag 3: | Kortlægning - Henvendelse til internetvirksomheder hvor kortlægningen viste salg af produkter der var rettet mod børn eller som kunne appellere til børn..... | 48 |
| Bilag 4: | Kortlægning - Henvendelse til producent/importør | 50 |
| Bilag 5: | Kortlægning - Resultat af henvendelser | 52 |
| Bilag 6: | Kortlægning - Henvendelse til landsdækkende kæder | 53 |
| Bilag 7: | Resultat af forespørgsel om sammensætning og indhold | 54 |
| Bilag 8: | Oversigt over sundhedsvirkning af indholdsstoffer i knæklys | 56 |
| Bilag 9: | Mærkning af emballage fra knæklys | 58 |
| Bilag 10: | Resultater af kemiske analyser af knæklys | 61 |

Forord

Projektet "Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af knæklys" er udført i perioden juli 2012 til maj 2013.

Nærværende rapport beskriver resultaterne af projektet, herunder kortlægning, kemiske analyser af udvalgte indholdsstoffer i væskerne i knæklys og vurdering af eksponering og sundhedsfarer for forbrugeren.

Projektet er gennemført af Teknologisk Institut. Deltagere fra Teknologisk Institut var Eva Jacobsen (projektleder), Kathe Tønning, Lone F. Poulsen, Grith Kastorp og Niels Elmegaard.

Til at vurdere projektets fremdrift, forløb og resultater blev nedsat en styregruppe bestående af:

- Shima Dobel, Miljøstyrelsen
- Lærke Ambo Nielsen, Miljøstyrelsen
- Eva Jacobsen, Teknologisk Institut
- Niels Elmegaard, Teknologisk Institut.

Projektet er finansieret af Miljøstyrelsen.

Konklusion og sammenfatning

Knæklys - også kaldet glow sticks - er engangsklys, som består af et plastrør eller anden beholder indeholdende to kemiske væsker, der danner en fluorescerende farve, når væskerne blandes.

I nærværende projekt undersøges knæklys, som appellerer til børn, enten fordi de kan benyttes som legetøj, som spøg og skæmt-artikel eller som dekoration/smykke.

Lovgivning

Knæklys er omfattet af den europæiske kemikalielovgivning REACH. Produktgruppen knæklys betragtes i henhold til REACH som en kombination af en artikel og en "kemisk blanding i en beholder". Hvis produktet sælges til private forbrugere, må det ikke indeholde CMR-stoffer (kræftfremkaldende, mutagene eller reproduktionstoksiske stoffer) i koncentrationer, der medfører, at produktet som helhed skal klassificeres som enten kræftfremkaldende, mutagent eller reproduktionstoksisk. Hvis produktet anvendes til udsmykning, spøg og skæmt o.l., må produktet ikke indeholde flydende, farlige stoffer eller blandinger i koncentrationer, der medfører, at produktet som helhed skal klassificeres som farligt.

Kemiske blandinger er omfattet af reglerne for klassificering, mærkning og emballering af farlige stoffer og blandinger (CLP-forordningen). Materialer, der indeholder stofblandinger med koncentrationer, som vurderes farlige for sundhed eller miljø, skal klassificeres og mærkes i henhold til forordningen.

Ifølge Legetøjsbekendtgørelsen må legetøj til børn op til tre år ikke indeholde farlige stoffer eller præparater, der kan skade sundheden for de børn, der leger med legetøjet. Der gælder særlige regler for visse ftalater i legetøj.

Knæklys må uanset om de er legetøj eller ej ikke udgøre en risiko for forbrugeren der forventes at anvende knæklysene.

Vurdering af eksponering

De hyppigste former for eksponering vurderes at være hudkontakt, indtagelse eller stænk i øjnene. Eksponering forventes kun at ske en eller få gange i et livsforløb.

Der findes ingen danske statistikker vedrørende eksponering for knæklys eller behandling efter uheld med knæklys, men Giftlinjen på Bispebjerg Hospital oplyser, at der modtages ca. 25 henvendelser om året vedrørende knæklys. Henvendelserne drejer sig ofte om unge mennesker, der har bidt hul på et knæklys. Der ses meget sjældent skader, men af og til lidt svien i mund og svælg. Astma-Allergi Danmark og Informationscenter for Miljø & Sundhed oplyser, at de ikke har registreret henvendelser vedrørende knæklys.

Resultater af kortlægningen

Kortlægningen omfatter alene knæklysprodukter, der markedsføres i Danmark, eller som forhandles på danske/dansksprogede internetsider med fokus på produkter, som er tiltænkt børn, eller som appellerer til børn, og som derfor kan være både legetøj og spøg og skæmt-artikler. Børn er defineret som børn under 14 år. Kortlægningen er gennemført i perioden juni-august 2012.

Ved besøg i en række detailhandelsbutikker og internetbutikker blev knæklys registreret i en del forskellige farver, hvoraf de mest udbredte er blå, rød, gul, grøn, pink og orange. Knæklys findes primært i butikkernes varesortiment som sæsonvare, fx i forbindelse med halloween og nytår. Der er primært tale om knæklysstave eller -pinde, hvor der medfølger samlemuffer til konstruktion af armbånd og halskæder. Knæklys findes også som en del af større samlesæt, hvor man ved hjælp af pinde, medfølgende samlemuffer og andre dele selv fremstiller fx "øreringe", "briller" og "kasketter".

Henvendelser til producenter/importører/forhandlere viste, at der er tale om et begrænset antal producenter af knæklys, og det er da også i stort omfang de samme produkter, man kan købe fx i internetbutikker. Der blev modtaget tilbagemeldinger med oplysninger om indholdsstoffer fra seks forskellige producenter.

Resultater af kemiske analyser

Der blev indkøbt og analyseret 15 knæklysprodukter i fysiske butikker i august 2012 og i netbutikker i oktober-december 2012. Det vurderes, at alle de indkøbte knæklysprodukter kan anvendes til spøg og skæmt, og at de kan appellere til børn som legetøj. Forud for analyserne blev knæklysene knækket, og væsken blev analyseret for udvalgte opløsningsmidler og oxiderende stoffer.

Undersøgelser af de købte knæklys viste, at væskevolumen var meget forskellig; fra under 100 µl i de mindste knæklys til ca. 90 ml i de største knæklys.

Der blev ved kemisk analyse af væsken i de 15 knæklysprodukter påvist indhold af butylbenzoat, 1,2,3-propantriole-diacetat, dibutylftalat, dimethylftalat, tributylacetyltriat, tributyltriat og triethyltriat. Indholdet af hydrogenperoxid var mellem 0,4 og 2,4 % i de undersøgte knæklys.

Analyse af knæklys viser, at 69-99 % af indholdet udgøres af de opløsningsmidler, der er blevet analyseret for. Hertil kommer analysen for oxiderende stoffer (hydrogenperoxid), som resulterer i, at der samlet redegøres for minimum 70 % af de kemiske stoffer i knæklysene og i de fleste tilfælde mere end 99 % af indholdet. De sidste procent udgøres af farvestoffet (ca. 0,1 %), en eller flere phenyloxalatestre, fx CPPO (1-13,5 %), og andre kemiske stoffer (< 10 %), fx opløsningsmidler, vurderet ud fra oplysninger fremkommet ved kortlægningen. Phenyloxalatestre indgår i den kemiske reaktion, som medfører, at farvestoffet kan fluorescere.

Under kortlægningen blev der indhentet informationer om forventede indholdsstoffer for ni af de 15 analyserede produkter. Ved sammenligning af disse oplysninger med resultaterne af de kemiske analyser er oplysningerne kun tilnærmelsesvis rigtige for to af knæklysprodukterne. I de øvrige knæklysprodukter blev der fundet betydelige mængder af et stof, som ikke var oplyst.

På emballagen til et af knæklysprodukterne var angivet indholdsstoffer, som senere blev påvist ved de kemiske analyser. De angivne indholdsstoffer svarede ikke overens med oplysningerne indhentet fra producenterne.

Vurdering af resultater og sundhedsskadelige effekter

I et af produkterne blev der fundet dibutylftalat i betydelige mængder. Dette stof må ikke anvendes i legetøj og spøg og skæmt-artikler, da det ifølge klassificeringen kan være skadelig for reproduktionen og kan have effekt på det ufødte barn. Risikoen opstår ved gentagen eller længerevarende eksponering. Knæklys vurderes således ikke at udgøre en isoleret risiko, men bidrager til den samlede eksponering.

I henhold til bekendtgørelse om forbud mod ftalater i legetøj og småbørnsartikler¹ er dibutylftalat siden 2009 forbudt i produkter til børn op til 3 år (grænseværdi 0,05 %). Anvendelsen af dibutylftalat i knæklys, der betragtes som legetøj, er således en overtrædelse af lovgivningen.

To af de mest almindelige opløsningsmidler, der er fundet i knæklys, dimethylftalat og butylbenzoat, kan ved indtagelse eller kontakt med øjnene, give anledning til svien og ubehag. Det passer med de beskrivelser, man kan finde, af symptomer ved eksponering af mennesker med væske fra knæklysprodukter.

Dimethylftalat er fundet i 14 af de 15 analyserede produkter. Butylbenzoat er fundet i fem produkter, hvoraf de fire havde koncentrationer på 14-45 %.

Der er ikke foretaget en officiel klassificering af dimethylftalat og butylbenzoat, og klassificeringen skal derfor udføres af producenten/leverandøren i form af en såkaldt selvklassificering. Klassificeringer fra forskellige leverandører kan variere, da de kan have anvendt forskelligt datagrundlag eller fortolket data forskelligt. I ECHA's database over indrapporterede klassificeringer, er dimethylftalat hyppigst selvklassificeret som "ikke farlig" og butylbenzoat er hyppigst selvklassificeret som "farlig" i henhold til EU's CLP-forordning.

I sikkerhedsdatabladene for knæklysprodukterne er dimethylftalat og butylbenzoat betegnet "ikke farlige", og ingen af knæklysprodukterne er klassificeret som "farlige".

Hydrogenperoxid blev ikke påvist i koncentrationer, som bevirker, at produkterne skal klassificeres og mærkes.

Butylbenzoat kan have en hudirriterende effekt og kunne være årsag til de tilfælde af irriteret hud, der er rapporteret.

Hvis der ikke blev benyttet dimethylftalat og butylbenzoat knæklys, ville de akutte effekter ved kontakt med indholdet formentlig kunne reduceres betragteligt.

I de analyserede produkter er der fundet triethylcitrat, tributylcitrat, tributylacetylcitrat, og 1,2,3-propantriol-diacetat som en væsentlig bestanddel i flere af produkterne. Disse stoffer er ikke klassificeret og udgør ingen kendte sundhedsfarer.

¹ <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=126137>

Summary and Conclusion

Glow sticks are disposable and consist of a plastic tube or other container with two chemical solutions that create a fluorescent colour when they are mixed.

This project has investigated glow sticks that appeal to children either because they can be used as toys, as articles for gimmicks and gags or as personal ornamentation/jewellery.

Legislation

Glow sticks fall within the European Community Regulation on chemicals called REACH. According to REACH, glow sticks belong to the product group that is a combination of an article and "a chemical mixture in a tube". If the product is sold to private consumers, it must not contain CMR substances (carcinogenic, mutagenic or toxic for reproduction) in concentrations that would result in the product having to be classified as carcinogenic, mutagenic or toxic for reproduction. If the product is used for personal ornamentation, gimmicks and gags or the like, then the product must not contain fluid dangerous substances or mixtures in concentrations that would lead to the product having to be classified as hazardous.

Chemical mixtures are comprised by the regulation on classification, labelling and packaging of dangerous substances and mixtures (CLP Regulation). Materials containing mixtures with concentrations assessed to be dangerous to health or the environment have to be classified and labelled according to the regulation.

According to the Executive Order for Toys, toys for children up to the age of 3 must not contain dangerous substances or preparations that can be hazardous to the health of the children who use them. Special rules apply to certain phthalates in toys.

Assessment of exposure

The most common exposure is assessed to be skin contact, swallowing or splashes in eyes. Exposure is expected to only take place once or a few times in a lifetime.

No Danish statistics exist on exposure to glow sticks or treatment after accidents with glow sticks, but the Poison Control Hotline at Bispebjerg Hospital has informed that they receive app. 25 inquiries annually concerning glow sticks; often from young people who have bitten a hole in them. Injuries are seldom, but now and then stinging sensations in mouth and throat are seen. Asthma-Allergy Denmark and the Information Centre on Environment and Health state that they have not registered inquiries regarding glow sticks.

Results of the survey

The survey only comprised glow stick products that are marketed in Denmark or that are sold on Danish/ Danish-language internet pages and that are intended for children or that appeal to children. Therefore, they can be toys as well as articles for gimmicks and gags. Children are defined as children under the age of 14. The survey was carried out in the period from June-August 2012.

When visiting a number of retail shops and internet shops, glow sticks were registered in a number of different colours and the most common are blue, red, yellow, green, pink and orange. Glow sticks mainly exist as seasonal goods in the shops' product ranges, e.g. in connection with Halloween and New Year's Eve. Mainly glow sticks or rods with connectors for making bracelets or necklaces are in

question. Glow sticks are also available as part of a larger assembly kit with which you make your own e.g. "earrings", "glasses" and "caps" with the enclosed sticks, connectors and other parts.

Inquiries to manufacturers/importers/distributors showed that a limited number of glow stick manufacturers exist and to a great degree the same products can be purchased e.g. in online stores. Response was received with information about contents from six different manufacturers.

Results of chemical analyses

15 glow stick products were purchased in physical shops in August 2012 and in online stores from October–December 2012 and subsequently they were analysed. It was assessed that all purchased glow stick products can be used for gimmicks and gags and that they can appeal to children as toys. Prior to chemical analyses, the glow sticks were snapped and the liquid was analysed for selected solvents and oxidizing agents.

Investigations of the purchased glow sticks demonstrated that the liquid volume varied a lot; from less than 100 µl in the smallest glow sticks to app. 90 ml in the largest glow sticks.

Chemical analyses of the liquid in the 15 glow stick products revealed a content of butyl benzoate, 1,2,3-propantriol diacetate, dibutyl phthalate, dimethyl phthalate, tributyl acetyl citrate, tributyl citrate and triethyl citrate. The hydrogen peroxide concentration was between 0.4 and 2.4% in the investigated glow sticks.

Analyses of glow sticks show that 69 – 99% of the contents were composed of the solvents that were analysed for. Added to that comes the analysis for oxidizing agents (hydrogen peroxide) which resulted in the analysis in total accounting for minimum 70% of the chemical substances in glow sticks and in most cases more than 99% of the content. The final per cent consisted of the dye (app. 0.1%), one or several phenyl oxalate esters, e.g. CPPO (1-13.5%) and other chemical substances (<10%), e.g. solvents based on the content description acquired during the survey. Phenyl oxalate ester forms part of the chemical reaction that results in the dye becoming fluorescent.

In connection with six of the glow sticks, the survey did not disclose information about their contents. In seven out of nine cases, where information was available, the information from the survey did not correspond with the solvents identified in the screening analyses.

During the survey, information was collected about expected contents in nine of the 15 analysed products. When comparing the information with the results of the chemical analyses, the information is only roughly correct for two of the glow stick products. In the other glow stick products, considerable amounts were identified of a substance that had not been informed.

The contents were stated on the packaging of one of the glow stick products and they had been confirmed during the chemical analyses. The stated contents did not correspond with the information collected during the survey.

Assessment of results and health hazardous effects

In one of the products, dibutyl phthalate was found in considerable amounts. That substance must not be used in toys or gimmick and gag articles as according to classification it may damage fertility or the unborn child. The risk arises after repeated or longer exposure. Therefore, glow sticks are not believed to constitute an isolated risk but they contribute to the total exposure.

According to the order on prohibition of phthalates in toys and articles for younger children², dibutyl phthalate has been forbidden in products for children of up to 3 years of age since 2009

² <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=126137>

(limit value 0.05%). That means that the use of dibutyl phthalate in glow sticks, considered to be toys, is a violation of the law.

Two of the most ordinary solvents found in glow sticks (dimethyl phthalate and butyl benzoate) can when swallowed or when they come into contact with the eyes cause a stinging sensation or discomfort. That is consistent with the descriptions of the symptoms after human exposure to liquid from glow stick products.

An official classification of dimethyl phthalate and butyl benzoate has not been carried out and therefore the classification has to be carried out by the manufacturer/supplier as a so-called self-classification.

Classifications from different suppliers can vary as they might have used different data or have interpreted the data differently. In ECHA's database of reported classifications, dimethyl phthalate is most frequently self-classified as "not dangerous" and butyl benzoate is most frequently self-classified as "dangerous" according to the CLP Regulation of the EU.

In the safety data sheets of the glow stick products, dimethyl phthalate and butyl benzoate are designated "not dangerous" and none of the glow stick products are classified as "dangerous".

Hydrogen peroxide was not demonstrated in concentrations that involved the classification and labelling of the product. Butyl benzoate can have a skin irritating effect and could be the reason for the reported cases of irritated skin.

If dimethyl phthalate and butyl benzoate were not used in glow sticks, the acute effects observed after contact with the content would most likely be reduced significantly.

The analysed products demonstrated a substantial content of triethyl citrate, tributyl citrate, tributyl acetyl citrate and 1,2,3-propantriol diacetate in several of the products. The substances are not classified and do not constitute any known health risks.

1. Baggrund

1.1 Eksempler på anvendelser af knæklys

Knæklys - også kaldet glow sticks - er engangsklys, som består af et plastrør eller anden beholder, som omslutter et andet plastrør eller glasampul. Det indre og ydre rør indeholder to kemiske væsker, der danner en fluorescerende farve, når væskerne blandes ved at bøje knæklyset, hvorved det indre plastrør eller glasampul knækkes. Knæklys fungerer ved frigivelse af kemisk energi uden dannelse af varme eller gasser og kan derfor benyttes under tryk og uden brug af batterier. Knæklys virker oftest op til mellem 6 og 15 timer.

I slutningen af 1960'erne blev den kemiske proces, der ligger til grund for den kemiske reaktion, og som stadig anvendes i knæklys, første gang beskrevet af kemikeren Edwin Chandross ved Bell Labs. Flere forskere arbejdede videre med Chandross' arbejde, og få år efter kom de første patenter på indholdet i knæklys. Et af de første patenter på knæklys blev taget af den amerikanske marine i 1973³.

Knæklys fandt hurtigt vej til det kommercielle marked, særligt inden for fritidsområdet, og blev senere markedsført inden for underholdningsområdet og som legetøj til børn. Da knæklys ikke afgiver varme og desuden er billige i indkøb, er deres anvendelse udbredt, ikke mindst blandt børn og unge.

Knæklys anvendes forsat til erhvervsmæssige formål, fx inden for skibsfart, ligesom militær og politi anvender knæklys i forbindelse med forskellige operationer. Her anvendes bl.a. infrarøde knæklys, som dog kræver særligt udstyr (eksempelvis natkikkert) for at kunne ses.

På fritidsområdet er det ofte i forbindelse med dykning, fiskeri, orienteringsløb og andre rekreative fritidsinteresser, at knæklys anvendes. Her er det primært den klassiske type af knæklys, der anvendes til specifikke formål som afmærkning, oplysning eller som del af en sikkerhedsprocedure.



BILLEDE 1
KNÆKLYS TIL SALG FOR 5 KR. VED SPEJDERNES LEJR I
HOLSTEBRO 2012, MED FLERE END 35.000 DELTAGERE
FRA 6 ÅR.

³ <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-5298-191116/unrestricted/cases2.pdf>

I takt med udbredelsen af knæklys til underholdning og leg er omgangen med knæklys blevet ændret. Fluorescerende sværd og selvlysende armbånd blev populære blandt børn, mens selvlysende glas, sugerør, briller og hatte blev en del af unges festmiljø. Sidstnævnte produkter anvendes også ved mange børnefødselsdage. Forkert behandling af knæklys, som for eksempel opbevaring i fryser (i den fejlagtige antagelse, at dette vil reaktivere dem), placering i drinks eller forsøg på at knække dem igen, øger risikoen for brud på de omgivende beholdere og dermed for risikoen for kontakt til kemikalierne i beholderne. Af mere eksotisk natur kan nævnes knæklys til tungepiercinger.

I forbindelse med unges fester er der flere gange dokumenteret forkert omgang med knæklys. Her er der tale om bevidste brud på knæklyset og indtagelse af knæklysets indhold, som det skete ved Roskilde Festival 2009, hvor flere personer blev indlagt efter indtagelse af væsken fra knæklys og påsmøring af kropsdele.^{4, 5, 6}

1.2 Opbygning og virkning

De to væsker i et knæklys indeholder flere forskellige kemiske stoffer med forskellige funktioner. De to væsker er fysisk adskilt, således at den ene væske sædvanligvis er indeholdt i en glasampul og omgivet af den anden væske. Væskerne er omsluttet af et bøjeligt materiale, typisk plast. Ampullen knuses ved at bøje knæklyset, hvorpå de to væsker blandes. I samme øjeblik et knæklys aktiveres ved at bøje knæklyset (betegnes "knækkes" i dette projekt), sker der en kemisk reaktion mellem nogle af de kemiske stoffer i knæklyset, hvilket er med til at frembringe den ønskede fluorescerende effekt.

De to kemiske stoffer, der initierer processen ved en kemisk reaktion, vil som oftest være en diphenyloxalester og et peroxid (aktivator), typisk hydrogenperoxid. De to kemiske stoffer er fysisk adskilt, indtil knæklyset knækkes. Når de to kemiske stoffer blandes, sker der en kemisk reaktion, der frigiver energi. Den frigivne energi absorberes af et fluorescerende farvestof, og der udsendes lys. Ud over de reaktive stoffer indgår der også andre kemiske stoffer, herunder opløsningsmidler.

Der er ved litteratursøgning lokaliseret 18 kendte diphenyloxalestre, som anvendes til kemisk luminescens, enten som de rene stoffer eller som blandinger af de forskellige typer.⁷ Den udsendte farve fra knæklyset bestemmes af, hvilket fluorescerende farvestof, der er anvendt. Der er ved litteratursøgning fundet mange forskellige fluorescerende farvestoffer, som anvendes i chemiluminescerende produkter.³

Knæklys indeholder desuden opløsningsmidler, fx ftalater, til at opløse de reaktive kemiske stoffer og til at sikre opløselighed af de øvrige kemiske stoffer (fx farvestoffer) og fordele væsken i knæklyset. Tidligere har dibutylftalat (DBP) eller tilsvarende ftalater været anvendt som opløsningsmiddel i knæklys. En førende producent af knæklys beskriver, at deres produkter nu er ftalatfri.⁸

⁴ Hoffman, R. J., et al. 2002. Pediatric and Young Adult Exposure to Chemiluminescence Glow Sticks. Arch Ped. & Adolesc. Med. 1, 9, 2002

⁵ Garnier, R. et al. 2011. Expositions à des dispositifs luminescents: cas enregistrés par les centres antipoison et de toxicovigilance français. Rapport fait en réponse à la saisine de la Direction générale de la Santé. 2011

⁶ <http://go.tv2.dk/articelfornoejelse/id-23468465:festivalg%C3%A6ster-drikker-kn%C3%A6klys.html>

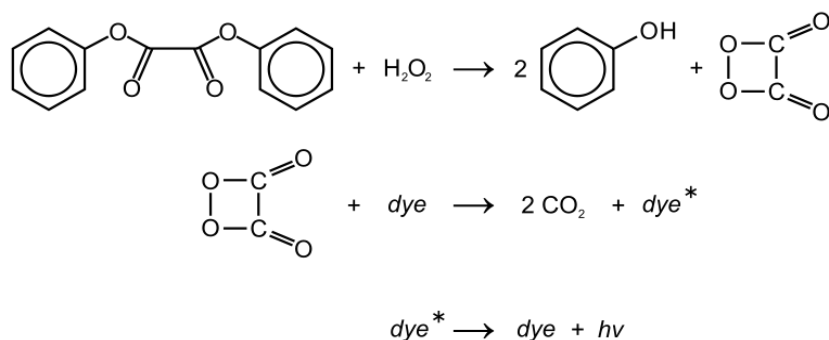
⁷ Patent application number: 20080308776; Chemiluminescent compositions and methods of making and using thereof, Bindra et al. 2008

⁸ <http://www.cyalume.eu/faq.html>

For at et knæklys virker, skal den indre ampul (oftest af glas) kunne knuses, og derfor anvendes et ydre materiale af meget bøjeligt plast. Plastmaterialet kan muligvis være tilsat blødgørere, fx i form af ftalater. Vurdering og undersøgelse af det ydre materiale indgår ikke i dette projekt.

1.3 Beskrivelse af den kemiske reaktion

Den kemiske reaktion i et knæklys fremkommer ved, at hydrogenperoxid oxiderer en phenyloxalatester, hvorved der dannes dels phenol og dels et ustabil mellemprodukt, peroxyurester (en cyklisk dimer af kuldioxid). Det ustabile cykliske stof nedbrydes til carbondioxid, og under reaktionen frigives den energi, der exciterer farvestoffet. De exciterede elektroner i det fluorescerende farvestof springer til et højere energiniveau og henfalder efterfølgende til det oprindelige energiniveau under frigivelse af lys. Processen, der blev patenteret i 1973⁹, kaldes for cyalume, se Figur 1.2.



FIGUR 1.2 SKEMATISK OVERSIGT OVER DEN KEMISKE PROCES I ET KNÆKLYS¹⁰

Der anvendes forskellige estre som udgangsstoffer, fx substitueret med methylgrupper, og dermed kan der dannes forskellige phenoler.

Der er i litteraturen identificeret en række eksempler på fluorescerende farvestoffer, som kan forventes anvendt i knæklys, se eksempler i Tabel 1.1.^{11, 12}

| Nr. | Navn | CAS-nr. | Farve ved emission |
|-----|--|------------|--------------------|
| 1 | 9,10-Diphenylanthracen (DPA) | 1499-10-1 | Blå |
| 2 | 1-Chlor-9,10-diphenylanthracen | 43217-27-2 | Gul-grøn |
| 3 | 2-Chlor-9,10-diphenylanthracen | 43217-28-3 | Blå-grøn |
| 4 | 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen | 10075-85-1 | Gul-grøn |
| 5 | 1-Chlor-9,10-bis(phenylethynyl)anthracen | 41105-35-5 | Gul-grøn |
| 6 | 2-Chlor-9,10-bis(phenylethynyl)anthracen | 41105-36-6 | Grøn |
| 7 | 1,8-Dichlor-9,10-bis(phenylethynyl)anthracen | 51749-83-8 | Gul |
| 8 | Rubren | 517-51-1 | Orange-gul |

⁹ <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-5298-191116/unrestricted/cases2.pdf>

¹⁰ <http://www.nationmaster.com/encyclopedia/Lightstick>

¹¹ Patent application number: 20080308776; Chemiluminescent compositions and methods of making and using thereof, Bindra et al. 2008

¹² Patent application number 20110017091; Combined thermal and Chemiluminescent reaction system; Cranor et al. 2011

| Nr. | Navn | CAS-nr. | Farve ved emission |
|-----|---|------------|--------------------|
| 9 | 2,4-Di-tert-butylphenyl 1,4,5,8-tetracarboxynaphthalendiamid | 30431-54-0 | Rød |
| 10 | Rhodamin B | 81-88-9 | Rød |
| 11 | 5,12-Bis(phenylethynyl)naphthacen | 18826-29-4 | Orange |
| 12 | Violanthron-79 | 85652-50-2 | Orange |
| 13 | 16,17-(1,2-Ethylenedioxy)violanthron | - | Rød |
| 14 | 16,17-Dihexyloxyviolanthron | 25637-03-0 | Infrarød |
| 15 | 16,17-Butyloxyviolanthron | 85652-51-3 | Infrarød |
| 16 | N,N'-bis(2,5,-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid | 83054-80-2 | Infrarød |
| 17 | 1-N,N-dibutylaminoanthracen | | Infrarød |
| 18 | 6-Methylacridiniumiodid | 948-43-6 | Infrarød |

TABEL 1.1 EKSEMPLER PÅ FLUORESCERENDE FARVESTOFFER, SOM KAN FOREKOMME I KNÆKLYS

1.4 Lovgivning

Der gælder forskellige regler alt efter hvordan produktet markedsføres, fremtræder og anvendes. Således gælder der generelle regler for artikler og kemiske produkter og specielle regler for produkter, der anvendes til spøg og skæmt og som legetøj.

I dette projekt er undersøgt knæklys, som er tiltænkt børn, eller knæklys, der appellerer til børn. Knæklysene vil kunne anses som spøg og skæmt-artikler og/eller legetøj.

1.4.1 REACH

Knæklys er omfattet af den europæiske kemikalielovgivning REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances). Produktgruppen knæklys betragtes i henhold til REACH som en kombination af en artikel og en "kemisk blanding i en beholder".

Hvis produktet sælges til private forbrugere, må det ikke indeholde CMR-stoffer (kræftfremkaldende, mutagene eller reproduktionstoksiske stoffer) i koncentrationer, der medfører, at produktet som helhed skal klassificeres som enten kræftfremkaldende, mutagent eller reproduktionstoksisk (jf. REACH bilag XVII, nr. 28-30). Hvis produktet anvendes til udsmykning, spøg og skæmt o.l., må produktet ikke indeholde flydende, farlige stoffer eller blandinger i en koncentration, der medfører, at produktet i sin helhed skal klassificeres som farligt (jf. REACH bilag XVII, nr. 3)¹³.

I henhold til REACH har diethylhexylftalat, dibutylftalat, benzylbutylftalat siden den 16. januar 2007 været forbudt i EU i legetøj og i småbørnsartikler til børn op til 14 år med en grænse på 0,1 %, mens diisononylftalat, di-n-octylftalat og diisodecylftalat har været forbudt i EU i alt legetøj og i småbørnsartikler, der kan puttes i munden med en grænse på 0,1 % siden den 16. januar 2007.

¹³ Spørgsmål og svar til ECHA help desk (HELPEX ID 11801)

1.4.2 CLP

Kemiske blandinger er omfattet af reglerne for klassificering, mærkning og emballering af farlige stoffer og blandinger (CLP-forordningen). Ved klassificering kortlægges, hvilke egenskaber et stof har i relation til miljøfare, sundhedsfare og fysiske farer. Farlige stoffer eller blandinger i koncentrationer, der vurderes at være farlige, skal mærkes med farepiktogram og fare- og sikkerhedssætninger i henhold til forordningens mærkningsregler.

CLP-forordningen er under indfasning, og der gælder overgangsregler for blandinger indtil juni 2015. I overgangsperioden kan en blanding enten klassificeres og mærkes i henhold til Klassificeringsbekendtgørelsen¹⁴ eller i henhold til CLP-forordningen. For blandinger gælder, at enkeltstoffernes klassificering skal angives efter begge regelsæt på sikkerhedsdatabladet frem til juni 2015. På etiketten skal blandingen (produktet) dog kun mærkes efter et af regelsættene.

1.4.3 Legetøj

Ifølge Legetøjsbekendtgørelsen¹⁵ må der i legetøj ikke være en risiko for skadelige virkninger for menneskers sundhed som følge af eksponering for de kemiske stoffer og blandinger i legetøjet. Der gælder særlige regler for visse ftalater i legetøj og småbørnsartikler i Danmark (bek. 855 af 05/09/2009). Ftalater er forbudt i legetøj og småbørnsartikler til børn under tre år med en grænse på 0,05 %.

I Danmark må dibutylftalat, diethylhexylftalat, diisobutylftalat, benzylbutylftalat efter 1. december 2013 ikke anvendes i forbrugerprodukter, der opbevares inden døre, eller som kan komme i kontakt med hud og slimhinder, med en grænseværdi på 0,1 %.¹⁶

¹⁴ Bek. nr. 1075 af 24/11/2011

¹⁵ Bek. nr. 13 af 10/01/2011

¹⁶ Bek. nr. 1113 af 26/11/2012

2. Kortlægning

2.1 Formål med kortlægning

Formålet med kortlægningen er at identificere forbrugerprodukter på det danske marked inden for produktgruppen knæklys, der markedsføres til eller appellerer til børn, og som dermed anses som legetøj og/eller spøg og skæmt-artikler til børn.

2.2 Afgrænsning

Kortlægningen omfatter alene knæklysprodukter, der markedsføres i Danmark, eller som forhandles på danske/dansksprogede internetsider.

Kortlægningen er endvidere afgrænset til at omfatte produkter, hvor to væsker blandes, så der dannes en fluorescerende væske med virkning oftest op til mellem seks og 15 timer.

Der har udelukkende været fokus på produkter, hvor børn forventeligt er målgruppen. Dvs. produkter, som er tiltænkt børn, eller som appellerer til børn. Børn er defineret som børn under 14 år i henhold til Bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøjsprodukter¹⁷.

2.3 Fremgangsmåde

Kortlægningen er gennemført i perioden juni-august 2012.

En række detailhandelsbutikker er besøgt, og desuden er en række internetbutikker, der forhandler knæklys, besøgt. Herudover er en festival, en spejderlejr og en forlystelsespark besøgt.

Til en række landsdækkende butikskæder er der fremsendt en skriftlig forespørgsel vedr. knæklysprodukter til børn.

Der er rettet henvendelse til Giftlinjen, Astma-Allergi i Danmark, Informationscenter for Miljø og Sundhed samt Tænk-Forbrugerrådet med henblik på at indhente oplysninger om, hvorvidt organisationerne har registreret henvendelser i forbindelse med anvendelse af knæklys.

2.3.1 Butiksbesøg

Der har været aflagt besøg i 28 butikker, herunder:

- Legetøjsbutikker
- Bøghandlere
- Lavprisdetailbutikker
- Supermarkeder
- Stormagasiner
- Byggemarkeder
- Sportsbutikker
- Spøg og skæmt-butikker
- Souvenirbutikker
- Isenkræmmere.

¹⁷ Bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøjsprodukter nr. 13 af 10. januar 2011

Endvidere blev der aflagt besøg på en festival, en spejderlejr og en forlystelsespark, ligesom der er søgt i reklameannoncer etc.

2.3.2 Internetbesøg

Der er via søgemaskinen Google anvendt forskellige søgeord, som fx "knæklys", "Glow sticks", "Glow lights", "halloween", "legetøj", "børn" og kombinationer heraf.

2.3.3 Henvendelser til producenter/importører/forhandlere

Producenter/importører/forhandlere af de knæklysprodukter, der blev registreret ved butikkesøg og via internetsider, blev kontaktet. Kontakten bestod af en informationsskrivelse og et spørgeskema. Informationsskrivelser og spørgeskemaer blev udarbejdet på dansk. To af henvendelserne er endvidere udarbejdet på engelsk til fremsendelse til udenlandske producenter.

Der var tale om fire typer af henvendelser:

- Generelle henvendelser til virksomheder, hvor det blev vurderet, at der var tale om mulige forhandlere af knæklysprodukter (se Bilag 1)
- Henvendelser til virksomheder, hvis produkter blev registreret i detailhandelsbutikker (se Bilag 2). Henvendelse blev udarbejdet på både dansk og engelsk
- Henvendelse til internetvirksomheder, hvor kortlægningen viste salg af produkter, der var tiltænkt børn, eller som kunne appellere til børn (se Bilag 3)
- Henvendelse til producenter og importører (se Bilag 4). Henvendelse blev udarbejdet på både dansk og engelsk.

Den generelle henvendelse blev foretaget til en række landsdækkende butikskæder.

2.4 Resultat af kortlægningen

2.4.1 Resultat af generelle henvendelser

Den generelle henvendelse til en række landsdækkende butikskæder bestod af en informationsskrivelse og et spørgeskema. Spørgeskemaet indeholdt spørgsmål om, hvorvidt virksomheden forhandler knæklysprodukter til børn, og i givet fald om der er tale om sæsonvarer, eller varer der findes i sortimentet hele året. Derudover blev virksomhederne spurgt om oplysninger om producent/importør, og om virksomhederne havde specifikke oplysninger om indhold i produkterne, evt. i form af sikkerhedsdatablade.

Der blev rettet fornyet henvendelse til de virksomheder, der ikke svarede ved den første henvendelse.

Samlet foreligger der 26 besvarelser på i alt 27 henvendelser. Se Bilag 6 for oversigt over de kontaktede landsdækkende kæder.

27 % af de kontaktede butikskæder oplyste, at de forhandler knæklysprodukter til børn, mens 73 % oplyste, at de ikke gør.

Af de i alt syv virksomheder, der oplyste, at de forhandler knæklysprodukter til børn, oplyste to virksomheder (svarende til 29 %), at knæklysprodukter indgår som en fast del af deres varesortiment. De øvrige fem virksomheder (svarende til 71 %) oplyste, at knæklysprodukter kun periodevis indgår i deres sortiment – eksempelvis i forbindelse med halloween og nytår.

2.4.2 Resultat af besøg i detailhandelsbutikker

Der blev ved besøg i detailhandelsbutikker registreret få butikker, der i kortlægningsperioden (juni-august) forhandlede knæklysprodukter.

I alt blev 28 detailhandelsbutikker, boder ved en festival og en spejderlejr samt en butik i en forlystelsespark besøgt, og der blev kun registreret knæklysprodukter ni af stederne.

De steder, hvor der blev registreret knæklysprodukter, var:

- Boghandel
- Souvenirbutik
- Supermarked
- Lavprisdetailbutikker
- Byggemarked
- Spøg og skæmt
- Spejderlejr
- Forlystelsespark.

I flere af de besøgte butikker oplyste personalet, at de ikke p.t. forhandlede knæklysprodukter, og at knæklysprodukter typisk indgår i varesortimentet til halloween og nytår.

En del af de besøgte detailhandelsbutikker var butikker, der indgik i en kæde. Selvom flere butikker inden for en specifik kæde blev besøgt, er de i opgørelsen kun registreret som én butik.

De knæklysprodukter, der blev registreret ved besøg i detailhandelsbutikkerne, var primært stave eller pinde, hvor der medfølger samlemuffer til konstruktion af armbånd og halskæder samt større samlesæt, hvor man ved hjælp af pinde, medfølgende samlemuffer og andre dele selv fremstiller fx "øreringe", "briller" og "kasketter".

Som en del af kortlægningen blev udvalgte butikker, hvor der blev registreret knæklys, efterfølgende kontakttet skriftlig. Butikkerne modtog en henvendelse bestående af en informationskrivelse og et spørgeskema. Der blev rettet fornyet henvendelse til de virksomheder, der ikke svarede ved den første henvendelse.

Der blev rettet henvendelse til i alt fire butikker, og der foreligger svar fra to butikker.

Den ene butik svarede, at knæklysprodukter til børn indgår som en del af det faste varesortiment, mens den anden svarer, at produkterne kun periodevis indgår i varesortimentet.

Der blev ikke registreret knæklysprodukter på den besøgte festival, men i den besøgte spejderlejr og forlystelsespark blev der registreret et produkt hvert sted.

2.4.3 Resultat af kortlægning via internetsider

Der blev ved kortlægningen via internetsider registreret en del hjemmesider, der forhandler knæklysprodukter. Der er dog hovedsagelig tale om samme produkttyper, fx armbånd, briller og sugerør.

Der blev rettet henvendelse med spørgeskema til de registrerede internetbutikker. Også her blev der rettet fornyet henvendelse til de butikker, der ikke svarede ved den første henvendelse.

Der blev rettet henvendelse til i alt 28 internetbutikker, og der foreligger svar fra ni butikker. Heraf svarer 33 %, at knæklysprodukter til børn indgår som en del af det faste varesortiment, mens 67 % svarer, at de ikke indgår som en del af det faste varesortiment.

2.4.4 Resultat af henvendelse til producenter/importører

De producenter/importører, der dels fremkom ved de generelle henvendelser, henvendelserne til detailhandelsbutikkerne og internetbutikkerne, og dels fremgik af information på selve produktet, blev kontakttet.

Henvendelsen med informationsskrivelse og spørgeskema blev sendt til 10 producenter/importører, og fem besvarede henvendelsen. Heraf svarer 80 %, at knæklys til børn er en del af deres faste varesortiment, mens 20 % svarer, at produktet kun indgår periodevis i deres varesortiment.

2.4.5 Resultat af forespørgsel om sammensætning og indhold

Henvendelser til producenter/importører/forhandlere resulterede i tilbagemeldinger med oplysninger om indholdsstoffer fra seks forskellige producenter.

Tilbagemeldingerne bekræfter, at knæklys består af to væsker, som er adskilt, indtil produktet knækkes. Nogle producenter kalder de to væsker for hhv. aktivator og farveopløsning, hvor aktivatoren indeholder hydrogenperoxid. Ifølge de oplysninger, der fremkom under kortlægningen om indholdet i knæklys, er der ud over variationer af farvestoffet forskelle i sammensætningen af opløsningsmidler i hhv. væsken i ampullen og væsken uden om ampullen.

Der blev identificeret 7 forskellige producenter af knæklys, men der blev også kortlagt knæklys, hvor det ikke var muligt at få oplysninger om producenten.

2.4.6 Resultat af henvendelser til organisationer

Med henblik på at indhente oplysninger om, hvorvidt organisationerne har registreret henvendelser vedrørende anvendelse af knæklys, blev Giftlinjen, Astma-Allergi Danmark, Informationscenter for Miljø & Sundhed og Tænk-Forbrugerrådet kontaktet.

Tre af de fire organisationer svarede på henvendelsen.

Giftlinjen oplyser, at de har ca. 25 henvendelser om året, der omhandler knæklys. Oftest er der tale om unge, som bider hul i produkterne. Meget sjældent oplyses det, at der er skader i denne forbindelse; dog opleves af og til en svien i mund og svælg.

På Giftlinjens hjemmeside – ultimo august – er knæklys nævnt på listen over mest læste sider. På Giftlinjens hjemmeside ses følgende tekst om knæklys "Risiko: Plastrør som bliver selvlysende når røret knækkes. Er oprindeligt fiskeudstyr, men har været anvendt som lyspinde ved diskoteksfester. Indholdet er bl.a. en lille mængde fluorescerende væske og brintoverilte. Kan give mave-tarmirritation efter indtagelse. Forholdsregler: Ved indtagelse: Giv et glas væske at drikke."¹⁸

Astma-Allergi Danmark oplyser, at de ikke har registreret henvendelser vedrørende knæklys. Det samme gør sig gældende for Informationscenter for Miljø & Sundhed.

2.5 Samlet resultat af kortlægningen

Knæklys blev registreret i en del forskellige farver. De mest udbredte er blå, rød, gul, grøn, pink og orange.

Henvendelser til detailhandelsbutikker viste, at knæklys primært findes i butikkernes varesortiment som sæsonvare, fx i forbindelse med halloween og nytår.

Kortlægningen viste, at der for knæklys til børn eller knæklys, der appellerer til børn, i vidt omfang er tale om de samme produkter. Der er primært tale om stave eller pinde, hvor der medfølger samlemuffer til konstruktion af armbånd og halskæder. Knæklys findes også som en del af større

¹⁸ http://www.bispebjerghospital.dk/cgi-bin/MsmGo.exe?grab_id=0&page_id=916&query=kn%C3%A6klys&hiword=KN%C3%A6KLYD E%20kn%C3%A6klys%20

samlesæt, hvor man ved hjælp af pinde, medfølgende samlemuffer og andre dele selv fremstiller fx "øreringe", "briller" og "kasketter".

Henvendelser til producenter/importører/forhandlere viste, at der er tale om et begrænset antal producenter af knæklys, og det er da også i stort omfang de samme produkter, man kan købe fx i internetbutikker.

Henvendelser til producenter/importører/forhandlere resulterede i tilbagemeldinger med oplysninger om indholdsstoffer fra seks forskellige producenter.

Giftlinjen oplyser, at de har ca. 25 henvendelser om året, der omhandler knæklys. Astma-Allergi Danmark og Informationscenter for Miljø & Sundhed oplyser, at de ikke har registreret henvendelser vedrørende knæklys.

3. Eksponering

3.1 Borgerhenvendelser vedrørende knæklys

Der er foretaget en vurdering af realistiske worst case-eksponeringsscenarier for børns anvendelse af knæklys. Ved denne vurdering indgår beskrivelser af rapporterede tilfælde af eksponeringer.

Der findes ingen danske statistikker vedrørende eksponering for knæklys eller behandling efter uheld med knæklys, men Giftlinjen på Bispebjerg Hospital oplyser, at der modtages ca. 25 henvendelser om året vedrørende knæklys. Henvendelserne drejer sig ofte om unge mennesker, der har bidt hul på et knæklys. Der ses meget sjældent skader, men af og til lidt svien i mund og svælg. Giftlinjens interne vejledning henviser i denne sammenhæng "toksikologisk" til brintoverilte.¹⁹

Astma-Allergi Danmark og Informationscenter for Miljø og Sundhed oplyser, at de ikke har registreret henvendelser vedrørende knæklys.

En fransk rapport opgør antallet af anmeldte kontakter med luminiserende produkter over en 12 årig periode, 1999 – 2010²⁰. Der blev i alt foretaget 2.029.714 registreringer af eksponerede personer i Frankrig. Antallet af registreringer pr. år steg eksponentielt i perioden. Der er en tydelig overhyppighed i forbindelse med sommer, jul og weekender. Børn fra 1-4 år og 5-9 år udgør hhv. ca. 50 % og 37 % af alle tilfælde. I 2.979 af tilfældene (ca. 1,5 %) er der registreret symptomer. Af disse tilfælde er 85 % kategoriseret som oral eksponering, 13 % er øjeneksponering, og hudeksponering udgør 5 %.

I en amerikansk beskrivelse af eksponering med knæklys²¹ registreret i en giftcentral i USA, udgjorde oralt indtag 91,5 % af tilfældene, eksponering af øjne 7,6 % og hudkontakt 0,9 %. 96 af 118 var børn på 0 – 12 år. Patienterne udviklede kun symptomer, hvis de havde været udsat for væsken i knæklys.

Det ringe antal tilfælde, hvor der registreres symptomer, antyder, at folk henvender sig på baggrund af en formodning om, at væsken kan være sundhedsskadelig langt oftere end på baggrund af oplevede symptomer. Man kan forestille sig, at en sådan ængstelse især kommer til udtryk hos forældre til mindre børn. Dette forklarer formentlig delvist den høje forekomst af børn i statistikkerne over henvendelser til giftcentraler/skandestuer. Den store hyppighed af børn i registreringerne kan sandsynligvis forklares ved, at knæklys appellerer til børn, som har større risiko for at fejlanvende knæklysene.

3.2 Eksponeringsveje ved anvendelse af knæklys

Ud fra ovenstående registrerede borgerhenvendelser samt en generel betragtning af, hvordan knæklys kan formodes at blive anvendt af børn, følger her eksempler på situationer, hvor der er risiko for eksponering for indholdsstofferne:

¹⁹ <http://www.bispebjerghospital.dk/giftlinjen/forside/>

²⁰ Garnier, R. et al. 2011. Expositions à des dispositifs luminescents: cas enregistrés par les centres antipoison et de toxicovigilance français. Rapport fait en réponse à la saisine de la Direction générale de la Santé. 2011

²¹ Hoffman, R. J., et al. 2002. Pediatric and Young Adult Exposure to Chemiluminescent Glow Sticks. Arch Ped. & Adolesc. Med. 1, 9, 2002

1. Ved knækning, hvor ydermaterialet går i stykker, og væsken sprøjter på huden og i øjnene. Det antages kun at være en lille del af væsken, der kommer i kontakt.
2. Efter knækning og mens produktet lyser, kan der være risiko for, at ydermaterialet går i stykker ved en utilsigtet og uhensigtsmæssig anvendelse, fx ved bid eller slag mod skarp genstand. Det antages, at worst case er risiko for at sluges hele indholdet eller få hele indholdet på huden, evt. stænk i øjnene.
3. Efter knækning og mens produktet lyser, hvor der med overlæg skæres hul i produktet for at hælde det ud over huden, tøjet eller andet. Det antages, at worst case-scenariet er, at hele indholdet sluges eller kommer på huden.
4. Efter knækning, hvor produktet, mens det lyser, lægges i fryseren (fx pga. en fejlagtig opfattelse af, at reaktionen kan standses), og herefter forsøges knækket igen med risiko for, at ydermaterialet ødelægges. Worst case-scenariet svarer til pkt. 3.

Vurdering af eksponering fra det ydre materiale samt vurdering af risikoen for eksponering af glasfragmenter fra den indre ampul indgår ikke i dette projekt.

I det følgende gennemgås forskellige typer af eksponering.

3.2.1 Dermal eksponering

Ved brud på de beholdere, der indeholder væskerne med kemikalierne, vil væsken ofte løbe ud på huden og tøjet.

I tilfælde, hvor eksponeringer sker ved uheld og utilsigtet anvendelse, antages den maksimale dosis at svare til den samlede volumen af væsken i et knæklys. Gentagen eksponering inden for en kortere periode betragtes som mindre sandsynligt.

3.2.2 Eksponering af øjne

Eksponering af øjne kan forekomme på grund af stænk ved brud på beholderne, og hvis knæklys bæres på hovedet og ansigtet (fx kasketter og briller). I tilfælde af uheld eller utilsigtet anvendelse antages den maksimale eksponering at udgøre en delmængde af knæklysets volumen. Gentagen eksponering inden for en kortere periode betragtes som mindre sandsynligt.

3.2.3 Oral eksponering

Oral eksponering forekommer ved tilsigtet eller utilsigtet indtagelse af væsken fra et produkt, der fx er åbnet eller revnet, eller som på anden måde lækker væske.

Det antages, at worst case ved utilsigtet indtagelse er, at hele voluminet af væsken fra et knæklys bliver slugt. Gentagen eksponering ved utilsigtet indtagelse inden for en kortere periode betragtes som mindre sandsynligt.

3.2.4 Inhalation

Eksponering via inhalation vurderes at udgøre en ringe risiko på grund af fysisk-kemiske egenskaber for de involverede kemikalier og på grund af anvendelsen af produkterne. I litteraturen er der ikke beskrevet tilfælde af eksponering via inhalation.

4. Sundhedsvurdering af indholdsstoffer

4.1 Fremgangsmåde ved klassificering

Forordningerne REACH²² (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances) og CLP²³ (Classification, Labelling and Packaging) kræver, at kemikalievirksomheder indsender en række informationer om de stoffer, de fremstiller eller importerer. Dette inkluderer informationer om stoffernes miljø- og sundhedsskadelige egenskaber samt stoffets eventuelle (selv)klassificering i henhold til CLP-forordningen.

Da klassificeringen er baseret på toksikologiske undersøgelser, kan der være knyttet usikkerhed og skøn til processen, både på grund af forskellige undersøgelsesresultater og forskellige fortolkninger samt forskellig adgang til data. Der kan være flere tusinde virksomheder, kaldet notifiers, som har indsendt oplysninger.

En række stoffer har en harmoniseret klassificering, som fremgår af CLP-forordningens bilag VI - Listen over Harmoniserede Klassificeringer. En harmoniseret klassificering er bindende i EU og kan ikke fraviges. Andre stoffer er selvklassificeret af de virksomheder, der markedsfører stofferne. Virksomhederne har pligt til at selvklassificere og anmelde (notificere) deres selvklassificering til det europæiske kemikalieagentur, ECHA²⁴ (European Chemicals Agency). For stoffer, der udelukkende er selvklassificeret, er der i denne rapport angivet den klassificering, som flest virksomheder (notifiers) har opgivet.

Man skal være opmærksom på, at den hyppigste selvklassificering ikke nødvendigvis er den mest korrekte, men en grundigere undersøgelse af alle informationer om stoffernes sundhedsvirkning ligger uden for dette projekts rammer. Oplysningerne om de indberettede selvklassificeringer og om stoffer med harmoniseret klassificering findes i databasen The Classification and Labelling Inventory (på dansk: Industrilisten), som er tilgængelig på ECHA's hjemmeside.²⁴

I CLP-forordningen er sundhedseffekterne inddelt i fareklasser, og disse fareklasser er tildelt generelle koncentrationsgrænser. For stoffer, hvor der er foretaget en harmoniseret

²² REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC

²³ REGULATION (EC) No 1272/2008 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006

²⁴ <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-inventory>

klassificering, kan der være fastsat specifikke koncentrationsgrænser, som skal benyttes i stedet for de generiske koncentrationsgrænser.²⁴

For stoffer, som ikke findes i ECHA's database, er der søgt efter sikkerhedsdatablade hos større kemikalieforhandlere og efter oplysninger i Miljøstyrelsens vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer.

4.2 Klassificering af indholdsstoffer i knæklys

I Tabel 4.1 er der angivet oplysninger om navne og koncentrationer af indholdsstoffer i knæklys, som ved kortlægningen er modtaget i forbindelse med forespørgsel om sammensætning og indhold. De viste klassificeringer er angivet i overensstemmelse med CLP-forordningen, og fremgangsmåde for klassificeringen med kildeangivelse er beskrevet i afsnit 4.1.

Hydrogenperoxid har specifikke koncentrationsgrænser for, hvornår stoffet vil udløse klassificering af en blanding. Den nedre grænse for klassificering er en koncentration i blandingen på 5-8 %, hvilket vil medføre klassificering og mærkning for øjenirritation. For de øvrige indholdsstoffer gælder de generelle koncentrationsgrænser.²⁴

| CAS-nr. | Stof | Koncentration (%) | Kilde til klassificering ¹⁾ | Fareklasse | H-sætning ²⁾ |
|------------|--|-------------------|--|---|-------------------------|
| 54-21-7 | Natrium salicylat | 0-0,005 | Selvklassificeret | Acute tox 4, eye irrit 2 | h302, h319 |
| 75-65-0 | 2-Methylpropan-2-ol (tert-butylalkohol) | 0-2 | Harmoniseret | Flam. liq. 2, eye irrit 2, acute tox 4, stot se 3 | h225, h319, h332, h335 |
| 77-90-7 | Tributylacetylcitrat | 0-40 | Selvklassificeret* | Ikke klassificeret* | |
| 77-93-0 | Triethylcitrat | 0-70 | Selvklassificeret | Ikke klassificeret* | |
| 128-37-0 | 2,6-di-terbutyl-p-cresol | 0-0,015 | Selvklassificeret | Ikke klassificeret* aquatic acute 1 aquatic chronic 1 | h400 h410 |
| 131-11-3 | Dimethylftalat | 0-99 | Selvklassificeret | Ikke klassificeret* | |
| 136-60-7 | Butylbenzoat | 0-45 | Selvklassificeret | Skin irrit 2 eye irrit 2 | h315, h319 |
| 7722-84-1 | Hydrogenperoxid | 0,05-1,2 | Harmoniseret | Ox. liq. 1 eye irrit 2 (5-8 %) skin corr. 1a, acute tox 4 | h271, h302, h314, h332 |
| 30431-54-0 | cppo: Bis(3,4,6-trichlor-2-carbopentoxyphenyl)oxalat | 0-13,5 | Selvklassificeret | acute tox 4, acute tox 4, acute tox 4 | h302, h312, h332 |

| CAS-nr. | Stof | Koncentration (%) | Kilde til klassificering ¹⁾ | Fareklasse | H-sætning ²⁾ |
|------------|--|-------------------|--|---------------------------------|-------------------------|
| 75203-51-9 | cppo: bis(2,4,5-trichlor-6-carbopentoxophenyl)oxalat | 1-13,5 | | Stof findes ej i echas database | |

TABEL 4.1 KLASSIFICERING AF INDHOLDSSTOFFER OG KILDER TIL KLASSIFICERING

- 1) Kilde til klassificering:
Selvklassificering: Hyppigste anvendte selvklassificering iflg. ECHA's Classification and Labelling Inventory.
* Størstedelen af de virksomheder, der har anmeldt stoffet har angivet "not classified" iflg. ECHA's database.
- 2) H-sætning: H225 Meget brandfarlig væske og damp, H271 Kan forårsage brand eller eksplosion, stærkt brandnærende, H302 Farlig ved indtagelse; H312 Farlig ved hudkontakt; H314 Forårsager svære forbrændinger af huden og øjenskader, H315 Forårsager hudirritation; H319 Forårsager alvorlig øjenirritation; H332 Farlig ved indånding; H335 Kan forårsage irritation af luftvejene, H400 Meget giftig for vandlevende organismer, H410 Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer.

Ifølge de mulige eksponeringer beskrevet i afsnit 3.2 er det realistiske worst case-scenarie, at indholdet synkes, hældes på huden eller stænkes i øjnene. Et realistisk scenarie vil være eksponering til knæklysvæske en eller få gange i livet. Derfor vurderes langtidseksponering ikke. Med udgangspunkt i worst case-scenariet er det derfor indholdsstoffer i høje koncentrationer, eller som har kendte akutte toksikologiske effekter, der vurderes relevante for projektet at kortlægge.

Ud fra ovenstående kriterier er følgende fem stoffer blevet vurderet til at være de mest interessante stoffer på grundlag af deres forventede koncentration i knæklysene eller deres toksikologiske profil (se Tabel 4.1 og Bilag 8):

- Butylbenzoat
- Dimethylftalat
- Hydrogenperoxid
- Tributylacetylcitrat
- Triethylcitrat.

5. Valg af knæklys til analyser

5.1 Kriterier for køb af produkter

I samråd med Miljøstyrelsen blev der valgt følgende kriterier for valg af knæklys som skulle købes og analyseres (prioriteret rækkefølge):

- Forskellige producenter
- Knæklys fra både fysiske butikker og internetbutikker
- Forskellige udformninger, som appellerer til børn
- Forskellige størrelser for at kunne estimere volumen af væsken
- Større produkter, fx stave, pga. forventet højt indhold af kemikalier, som ville udgøre en stor risiko for eksponering
- Forskellige farver.

5.2 Oversigt over indkøbte knæklys

Oplysninger om de indkøbte knæklys er samlet i Tabel 5.1. Indkøb af knæklys blev fortrinsvis foretaget i fysiske butikker i august 2012 og i netbutikker i oktober-december 2012.

| Produkt nr. | Produkt-beskrivelse | Type butik | Antal knæklys i pakken | Pris | CE-mærket | Frarådes alder |
|-------------|----------------------------------|---------------------|------------------------|-----------|-----------|---------------------------|
| 1 | Maske: Plastmaske og knæklys | Lavprisdetail-butik | 4 | 11,84 kr. | ja | 0-3 |
| 2 | Armbånd med samlemuffer af plast | Boghandel | 12 | 16,66 kr. | ja | 0-3 |
| 3 | Stav med snor | Byggemarked | 1 | 9,95 kr. | nej | Barnehoved med streg over |
| 4 | Armbånd med samlemuffer af plast | Spøg og skæmt-butik | 15 | 29,50 kr. | ja | 0-3 |
| 5 | Øreringe: Plastholder og knæklys | Lavprisdetail-butik | 20 | 30 kr. | ja | 0-4 |
| 6 | Stav med snor | Byggemarked | 1 | 9,95 kr. | ja | 0-5 |
| 7 | Stav | Netbutik | 4 | 54,95 kr. | ja | 0-3 |
| 8 | Mundlys: Plastholder og knæklys | Netbutik | 1 | 12,50 kr. | ja | 0-5 |

| Produkt nr. | Produkt-beskrivelse | Type butik | Antal knæklys i pakken | Pris | CE-mærket | Frarådes alder |
|-------------|--|------------|------------------------|----------|-----------|-----------------|
| 9 | Brille: Plaststænger og knæklys | Netbutik | 4 | 9,50 kr. | ja | 0-3 |
| 10 | Kæmpe lysstav | Netbutik | 1 | 25 kr. | nej | 0-5 |
| 11 | Fløjte: Plastholder, knæklys og snor | Netbutik | 1 | 5 kr. | ja | 0-3 |
| 12 | Sugerør: Plastrør med knæklys | Netbutik | 6 | 6 kr. | ja | 0-3 |
| 13 | Klappehånd: Knæklys med plasthånd | Netbutik | 12 | 10 kr. | ja | 0-3 |
| 14 | Stav | Netbutik | 10 | 70 kr. | ja | 0-5 |
| 15 | Armbånd med samlemuffer af plast | Netbutik | 50 | 79 kr. | nej | Ingen angivelse |

TABEL 5.1 OVERSIGT OVER INDKØBTE KNÆKLYS

Nogle af produkterne havde forskellige farver i samme pakning.

5.3 Mærkning af emballage

I Bilag 9 er angivet den registrerede tekst og mærkning på emballagen til knæklysprodukterne. Et produkt (nr. 15) havde ingen tekst på emballagen.

Det vurderes umiddelbart, at alle de indkøbte knæklysprodukter kan anvendes til spøg og skæmt, og at de kan appellere til børn som legetøj. Det er dog Sikkerhedsstyrelsens vurdering, der afgør, om knæklysene er legetøj. 13 af produkterne var mærket med, at de frarådes til børn i en bestemt alder (otte frarådes under 3 år, et frarådes under 4 år og fire frarådes under 5 år). Et enkelt produkt har angivet piktogram i form af et barnehoved med streg over.

På alle de 14 produkter, som havde tekst på emballagen, angives det, at man skal undgå kontakt med øjne og hud, og at kontakt kan medføre irritation. På 13 af produkterne angives det desuden, at indholdet ikke må spises eller drikkes. På flere af produkterne var det anført, at de ikke måtte udsættes for lys eller høje temperaturer.

På et produkt (nr. 2) angives det, hvilke kemiske stoffer det indeholder. Oplysningerne stemmer dog ikke overens med de oplysninger, som fremkom ved kortlægningen ved henvendelse til forhandlere og producenter.

6. Kemiske analyser

6.1 Valg af kemiske analyser

Ud fra oplysningerne om forventede indholdsstoffer i knæklys og stoffernes klassificering (se Kapitel 4 og Bilag 8) blev det i samråd med Miljøstyrelsen besluttet, at knæklysene skulle analyseres for følgende fire opløsningsmidler, som forventes at kunne være til stede i høje koncentrationer (se Bilag 7 og 8):

- Butylbenzoat
- Dimethylftalat
- Triethylcitrat
- Tributylacetylcitrat.

Det blev valgt at indlede med en GC-MS-screeningsanalyse for at undersøge, om der var andre kemiske stoffer i høje koncentrationer, som det kunne være relevant at medtage til de efterfølgende kvantitative analyser.

Det er desuden i projektet valgt at analysere for hydrogenperoxid, før produktet knækkes, for at undersøge, hvorvidt indholdet stemmer overens med oplysninger fremkommet ved kortlægningen om et forventet indhold fra 0,05-1,2 %. Den anvendte analyse var ikke specifik, idet den analyserer for alle oxiderende stoffer, men da oplysninger modtaget under kortlægningen alle angiver, at knæklysene indeholder hydrogenperoxid, antages det, at dette stof er det mest anvendte oxidationsmiddel i knæklys.

Det var ikke muligt ved GC-MS at identificere og kvantificere phenyloxalatestre, fx CPPO. Til dette formål skal anvendes HPLC, og det er i samråd med Miljøstyrelsen besluttet ikke at medtage dette i projektet. Koncentrationer af phenyloxalatestre forventes at være lave (0-13,5 % ifølge oplysninger fra kortlægningen, se Bilag 7) sammenlignet med de øvrige opløsningsmidler valgt til analyse, og phenyloxalatestre vil reagere med hydrogenperoxid ved knækning og omdannes til andre kemiske stoffer, se Figur 1.2

6.2 Kriterier for udtagning af delprøver til analyser

Ud fra praktiske erfaringer i projektet blev det observeret, at produkterne hurtigt lyser efter knækket, hvor de to væsker bliver blandet, og at lysstyrken aftager efter nogle timer. Det sker således en momentan reaktion, som efter ganske kort tid har nået sit optimum, hvorefter den fluorescerende reaktion aftager i styrke, indtil knæklyset ikke længere kan fluorescere flere timer senere.

Under den hurtige initiale reaktion er der risiko for kontakt med kemiske stoffer fra begge væsker og med nye kemiske stoffer fremkommet ved den kemiske reaktion efter knækning. Reaktionsfasen vurderes imidlertid at udgøre en lille risiko pga. den korte varighed.

Det er vurderet, at opløsningsmidlerne, som er udvalgte til analyse, ikke indgår i den kemiske reaktion og kun i ringe grad er fotokemisk nedbrydelige, og at opløsningsmidlerne derfor er stabile mere end 24 timer.

Knæklysene blev knækket, mindst 24 timer før der udtages delprøver til analyser. Tidsperioden blev valgt for at sikre, at alle reaktionerne i knæklysene var afsluttet.

Da de kemiske stoffer, der er udvalgt til analyser, er opløsningsmidler, blev det antaget, at knæklysprodukter i samme produktpakke indeholder samme opløsningsmidler uanset farven.

For at kunne gennemføre analysen for hydrogenperoxid skulle produktet kunne åbnes uden at knække den indre ampul, som igangsætter den kemiske reaktion. Det er derfor ikke muligt at foretage denne undersøgelse på samtlige produkter. Produkter med små dimensioner, kunne ikke analyseres.

6.3 Analysemetoder

I de følgende afsnit beskrives de analysemetoder, som har været anvendt ved analyse af indholdet af knæklys.

6.3.1 Metode til bestemmelse af oxiderende stoffer

Hydrogenperoxid er bestemt ved en titreringsanalyse. Den anvendte analyse er ikke specifik, idet den analyserer for alle oxiderende stoffer.

Den anvendte metode er en standardmetode ISO 6353/2-1983 (E) R 14 Hydrogenperoxid.

Af væsken afvejes 0,20 g, som blandes med 50 ml vand og 20 ml svovlsyreopløsning (16 %). Der titreres med en 0,1 mol/l kaliumpermanganatopløsning til farven bliver pink.

Indholdet af hydrogenperoxid beregnes ud fra den anvendte mængde af titratoren, idet 1,00 ml af en 0,1 mol/l kaliumpermanganatopløsning svarer til 1,7007 mg hydrogenperoxid.

6.3.2 Screeningsmetode ved GC-MS

Opløsningsmidler i høje koncentrationer i de indkøbte knæklys er indledningsvis blevet bestemt ved en GC-MS-screening, og identificering er foretaget ved sammenligning af massespektre med et NIST MS-bibliotek. Det var ved den anvendte screeningsmetode kun muligt at identificere flygtige organiske kemiske stoffer, som var i koncentrationer større end ca. 5 %, idet prøverne blev fortyndet før analyse.

Knæklysene blev knækket, og efter mindst 24 timer er en delprøve af indholdet fortyndet med dichlormethan. Der tilsættes deuteriummærket dimethylftalat som intern standard. Efterfølgende er der foretaget en GC-MS-screening.

Betingelserne for GC-MS-screeningen er beskrevet i Tabel 6.1.

| | |
|-------------------|--|
| Udstyr | Agilent GC (7890A) med MSD (5975C) |
| Kolonne | Zebtron ZB-5 MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm |
| Injektor | Split 25:1, 275 grader |
| Ovnprogram | 40-320 °C, 20 °C pr. min |
| Massespektrometer | Scan-mode, m/z 40-290 |

TABEL 6.1 GC-MS-BETINGELSER

6.3.3 Kvantitativ metode ved GC-MS

Efter screening af indholdet af knæklys er der udvalgt en række kemiske stoffer, hvis indhold er kvantificeret overfor eksterne referencestandarder af de udvalgte stoffer.

To af hver knæklysprodukt knækkes (dobbelbestemmelse). 24 timer efter knæklysene er knækket, er der udtaget en delprøve af hver knæklys, som fortyndes med dichlormethan. Der tilsættes

deuterium mærket dimethylftalat som intern standard. Efterfølgende er der foretaget en GC-MS-screening. Betingelserne for GC-MS-kvantificeringen er angivet i Tabel 6.2.

| | |
|-------------------|---|
| Udstyr | Agilent GC (7890A) med MSD (5975C) |
| Kolonne | Zebron ZB-5 MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm |
| Injektor | Splitless, 275 grader |
| Ovnprogram | 40-320 °C, 20 °C pr. min |
| Massespektrometer | SIM-mode, m/z 40-290 |

TABEL 6.2 GC-MS-BETINGELSER

6.3.4 Metodevalidering af kvantitativ metode ved GC-MS

Der er foretaget en validering af den anvendte metode til kvantificering.

Ved både screeningsanalyser og de kvantitative analyser er der medtaget referencestandarder for samtlige undersøgte kemiske stoffer for at foretage identificering med retentionstid og massespektre ud over sammenligning af massespektret med NIST MS-bibliotek. Referencestandarderne er fremstillet ud fra kemikalier købt hos Sigma-Aldrich.

Der er anvendt deuteriummærket dimethylftalat som intern standard for at kompensere for evt. variationer ved GC-MS-analysen.

Linearitet for måleområdet er undersøgt ved på to forskellige dage at analysere referencestandarder på mindst 5 forskellige koncentrationsniveauer.

Der blev medtaget blindprøver ved samtlige analyser, og der blev ikke påvist blindværdier for nogen af de analyserede referencestandarder.

Der er ikke foretaget undersøgelse af detektionsgrænsen, idet dette ikke var relevant, da alle de undersøgte kemiske stoffer findes i indhold langt over detektionsgrænsen for udstyret.

Ved de kvantitative analyser var det nødvendigt at fortynde mellem 2500-12500 gange. Der er udtaget seks delprøver af et knæklys, hvor de nødvendige fortyndinger er foretaget, og efterfølgende foretaget analyse ved GC-MS. Repeterbarheden for metoden er med udgangspunkt i de relative standardafvigelse for disse resultater beregnet til 11 %.

Der er foretaget undersøgelse af genfinding ved at spike seks delprøver af et knæklys med 1,2,3-propantriol-diacetat, tributylacetylcitrat og dimethylftalat. Gennemsnittet af genfindingerne ses i Tabel 6.3. Resultaterne er indenfor 100 % ± 11 %, som er fundet ved undersøgelse af metodens repeterbarhed.

| Stof navn | Genfinding (%) |
|----------------------------|----------------|
| 1,2,3-propantriol-diacetat | 109 |
| Dimethylftalat | 104 |
| Tributylacetylcitrat | 98 |

TABEL 6.3 RESULTATER FOR GENFINDING, KVANTITATIVE METODE VED GC-MS

6.4 Resultater af kemiske analyser

I det følgende beskrives resultater af analyserne af de udvalgte knæklys.

6.4.1 Visuelle observationer af knæklysene

Alle knæklysene bestod af to rør, hvor det ene rør lå inde i det andet rør. Det inderste rør indeholdt en farvet væske, mens det ydre rør indeholdt en klar væske.

Længden af knæklysene blev målt. Farven før knækning og farven efter knækning (tid: 0-t) samt efter ca. et døgn (tid: 24-t) blev noteret. Resultaterne af dette fremgår af Tabel 6.4. Hvis samme farve er angivet ved 0-t og 24-t, betyder det, at farven er uændret efter 24 timer.

Ved udtagning af delprøve til analyse blev det totale volumen af væskerne i begge rør af knæklysene estimeret. Det totale væskevolumen i knæklysene viste sig at variere meget; fra under 100 µl i de mindste knæklys til ca. 90 ml i de største knæklys. Det blev vurderet, at 5-10 % af væsken var tilbage enten på indersiden af det ydre materiale eller på glasskårene, hvilket ikke er medregnet. Resultaterne af dette fremgår af Tabel 6.4.

| Produkt nr. | Farve inden knækning | Farve lige efter knækning (0-t) og efter ca. 1 døgn (24-t) | Mål (mm) | Totale volumen af væske |
|-------------|----------------------|--|----------|-------------------------|
| 1 | Gul | 0-t: Gul 24-t: Gul | 152 mm | 0,4 ml |
| 2 | Orange | 0-t: Orange 24-t: Orange | 200 mm | 0,6 ml |
| 3 | Klar | 0-t: Blå (stærk) 24-t: Klar | 200 mm | 4,8 ml |
| 4 | Orange | 0-t: Orange 24-t: Orange | 200 mm | 0,4 ml |
| 5 | Pink | 0-t: Pink (svag) 24-t: Pink | 125 mm | 0,4 ml |
| 6 | Gul med røde trævler | 0-t: Grøn (stærk) 24-t: Grøn/gul | 122 mm | 8 ml |
| 7 | Grøn/gul | 0-t: Gul/grøn (svag) 24-t: Gul/grøn | 150 mm | 3 ml |
| 8 | Gul | 0-t: Gul (svag) 24-t: Gul | 40 mm | < 100 µl |
| 9 | Grøn/gul | 0-t: Grøn 24-t: Grøn | 203 mm | 0,6 ml |
| 10 | Klar med gult skær | 0-t: Blå 24-t: Klar | 295 mm | 90 ml |
| 11 | Rød | 0-t: Rød 24-t: Rød | 100 mm | 5 ml |
| 12 | Gul | 0-t: Gul 24-t: Gul | 40 mm | 100 µl |
| 13 | Rød | 0-t: Pink 24-t: Rød | 198 mm | 8,5 ml |
| 14 | Rød | 0-t: Rød 24-t: Rød | 295 mm | 20 ml |

| Produkt nr. | Farve inden knækning | Farve lige efter knækning (0-t) og efter ca. 1 døgn (24-t) | Mål (mm) | Totale volumen af væske |
|-------------|----------------------|--|----------|-------------------------|
| 15 | Orange | 0-t: Orange 24-t: Orange | 200 mm | 0,6 ml |

TABEL 6.4 FARVE, MÅL OG VÆSKEVOLUMEN FOR KNÆKLYS TIL SCREENINGSANALYSE

6.4.2 Resultater for indhold af oxiderende stoffer

De ved titreringen fundne koncentrationer af oxiderende stoffer i det ydre rør i knæklys er angivet i Tabel 6.5. RSD % er den relative standardafvigelse beregnet ud fra dobbeltbestemmelserne. Den anvendte analyse er ikke specifik, idet den analyserer for alle oxiderende stoffer, men med udgangspunkt i oplysninger fremkommet ved kortlægningen formodes det, at der er tale om hydrogenperoxid.

| Produkt nr. | Enkeltbestemmelser % H ₂ O ₂ | Gennemsnitlige % H ₂ O ₂ | RSD % |
|-------------|--|--|-------|
| 1 | 0,41 0,3 | 0,40 | 5,3 |
| 2 | 0,37 0,38 | 0,37 | 1,9 |
| 3 | 1,10 1,12 | 1,11 | 1,2 |
| 4 | 0,97 0,96 | 0,96 | 1,0 |
| 5 | 0,90 0,89 | 0,89 | 0,66 |
| 6 | 2,21 2,15 | 2,18 | 1,9 |
| 7 | 0,90 0,87 | 0,88 | 2,4 |
| 9 | 2,29 2,42 | 2,36 | 4,0 |
| 10 | 2,06 2,08 | 2,07 | 0,51 |
| 11 | 1,23 1,24 | 1,24 | 0,49 |
| 13 | 1,03 1,07 | 1,05 | 2,4 |
| 14 | 2,08 2,08 | 2,08 | 0,05 |
| 15 | 1,26 1,28 | 1,27 | 1,2 |

TABEL 6.5 RESULTATER FOR BESTEMMELSE AF HYDROGENPEROXID I KNÆKLYS

To typer af knæklys (nr. 8 og 12), havde så små dimensioner og tilsvarende lille væskevolumen, at det ikke var muligt at udtage tilstrækkeligt indhold til at gennemføre titreringen.

I alle tilfælde befandt de oxiderende stoffer sig i den klare væske, som befandt sig i det yderste rør af knæklyset. Tre produkter (nr. 4, 11 og 12) blev undersøgt for, hvorvidt den klare væske indeholdt vand. Ved Karl-Fischer titrering blev vandindholdet bestemt til mindre end 1,5 % for alle tre knæklys. Væskerne blev desuden undersøgt ved GC-FID for indhold af alkoholer, og der blev ingen alkoholer påvist i den klare væske i de tre undersøgte knæklys.

Resultaterne viser, at indholdet af oxiderende stoffer (sandsynligvis hydrogenperoxid) er mellem 0,4 og 2,4 %. Producenterne oplyser ifølge tabellen i Bilag 7 et indhold på mellem 0,5 og 1,2 %.

6.4.3 Resultater for screeningsanalyse af knæklys

Ved screeningsanalyserne er der identificeret de opløsningsmidler, som var i koncentrationer over 5 %. I Tabel 6.4 ses, hvilken farve af hvert knæklys der er analyseret.

I Tabel 6.6 er de fundne opløsningsmidler sammenlignet med de opløsningsmidler, der (fra kortlægningen) forelå oplysninger om fra producenterne. Der var overensstemmelse i to tilfælde. I syv tilfælde var der forskel. I seks tilfælde forelå der ingen oplysninger (angivet som "Ikke relevant").

| Produkt nr. | Informationer om indhold fra producenter | Identificerede opløsningsmidler ved screeningsanalyse | Overensstemmelse |
|-------------|--|--|------------------|
| 1 | 85-95 % Dimethylftalat | Tributylcitrat 1,2,3-propanetriol-diacetat | Nej |
| 2 | 90 % Dimethyl-O-ftalat | Dimethylftalat Tributylacetylcitrat | Nej |
| 3 | 22,5 % butylbenzoat 46 % dimethylftalat 22,5 % Tributyl-O-acetylcitrat | Butylbenzoat Dimethylftalat Tributylacetylcitrat | Ja |
| 4 | Nej | Dimethylftalat Tributylacetylcitrat | Ikke relevant |
| 5 | 90-99 % Dimethylftalat | Dimethylftalat | Ja |
| 6 | 22,5 % Butylbenzoat 46 % Dimethylftalat 22,5 % Tributyl-O-acetylcitrat | Butylbenzoat Dimethylftalat Tributylacetylcitrat | Ja |
| 7 | Nej | Dimethylftalat Tributylacetylcitrat | Ikke relevant |
| 8 | Nej | Butylbenzoat Dimethylftalat | Ikke relevant |
| 9 | Nej | Dimethylftalat | Ikke relevant |
| 10 | 30-40 % Tributylacetylcitrat | Dimethylftalat Tributylacetylcitrat | Nej |
| 11 | 50-70 % Triethylcitrat | Dimethylftalat Tributylacetylcitrat | Nej |

| Produkt nr. | Informationer om indhold fra producenter | Identificerede opløsningsmidler ved screeningsanalyse | Overensstemmelse |
|-------------|--|--|------------------|
| 12 | 50-70 % Triethylcitrat | Dimethylftalat Triethylcitrat Tributylacetylcitrat | Nej |
| 13 | 50-70 % Triethylcitrat | Dimethylftalat Tributylacetylcitrat Triethylcitrat | Nej |
| 14 | 50-70 % Triethylcitrat | Dimethylftalat Tributylacetylcitrat | Nej |
| 15 | Nej | Butylbenzoat Dimethylftalat Dibutylftalat | Ikke relevant |

TABEL 6.6 RESULTATER VED SCREENING AF KNÆKLYS VED GC-MS

Ud fra resultaterne af screeningsanalysen blev det besluttet, at opløsningsmidlerne i Tabel 6.7 skulle kvantificeres.

| Navn | CAS-nr. |
|----------------------------|------------|
| Butylbenzoat | 136-60-7 |
| 1,2,3-propantriol-diacetat | 29860-16-0 |
| Dibutylftalat | 84-74-2 |
| Dimethylftalat | 131-11-3 |
| Tributylacetylcitrat | 77-90-7 |
| Tributylcitrat | 77-94-1 |
| Triethylcitrat | 77-93-0 |

TABEL 6.7 VALGTE OPLØSNINGSMIDLER TIL KVANTIFICERING

6.4.4 Resultater for kvantitative analyser

Resultaterne af de kvantitative analyser for de udvalgte opløsningsmidler er angivet i Bilag 10, og gennemsnittet af resultaterne af dobbeltbestemmelserne er vist i Tabel 6.8, hvor de er sammenlignet med de informationer, som (ved kortlægningen) er indhentet fra producenterne, om indhold i knæklysene.

| Pro- dukt nr. | Informationer om indhold fra kortlægningen | Farve efter knækning | Kvantificerede stoffer | Sum opløs- nings- midler |
|---------------------|---|---|---|-----------------------------------|
| 1 | 85-95 % Dimethylftalat | Gul | 40 % Tributylcitrat 56 % 1,2,3-propanetrioldiacetat | 96 % |
| 2 | 90 % Dimethyl-O-ftalat | Orange | 49 % Dimethylftalat 39 % Tributylacetylцитrat | 88 % |
| 3 | Nej | Blå | 14 % Butylbenzoat 49 % Dimethylftalat 20 % Tributylacetylцитrat | 83 % |
| 4 | Nej | Orange | 83 % Dimethylftalat 21 % Tributylacetylцитrat | 104 % |
| 5 | 90-99 % Dimethylftalat | Pink | 83 % Dimethylftalat | 83 % |
| 6 | 22,5 % Butylbenzoat 46 % Dimethylftalat 22,5 % Tributylacetylцитrat | Blå ¹⁾ Grøn ¹⁾ | 17 % Butylbenzoat 43 % Dimethylftalat 26 % Tributylacetylцитrat | 86 % |
| 7 | Nej | Lys blå | 67 % Dimethylftalat 15 % Tributylacetylцитrat | 82 % |
| 8a ²⁾ | Nej | Gul | 17 % Butylbenzoat 56 % Dimethylftalat 16 % Dibutylftalat | 89 % |
| 8b ²⁾ | Nej | Gul | 30 % Butylbenzoat 56 % Dimethylftalat 0 % Dibutylftalat | 86 % |
| 9 | Nej | Grøn | 79 % Dimethylftalat | 79 % |
| 10 | 30-40 % Tributylacetylцитrat | Blå | 58 % Dimethylftalat 11 % Tributylacetylцитrat | 69 % |
| 11 | 50-70 % Triethylcitrat | Lys blå ²⁾ | 87 % Dimethylftalat 18 % Tributylacetylцитrat | 105 % |
| 12 | 50-70 % Triethylcitrat | Gul | 35 % Dimethylftalat 55 % Triethylcitrat 16 % Tributylacetylцитrat | 106 % ³⁾ |
| 13 | 50-70 % Triethylcitrat | Lys blå | 38 % Dimethylftalat 13 % Tributylacetylцитrat 40 % Triethylcitrat | 91 % |
| 14 | 50-70 % Triethylcitrat | Grøn | 67 % Dimethylftalat 13 % Tributylacetylцитrat | 80 % |
| 15 | Nej | Orange | 4 % Butylbenzoat 30 % Dimethylftalat 45 % Dibutylftalat | 79 % |

TABEL 6.8 RESULTATER AF KVANTITATIVE ANALYSER

Bemærkninger til Tabel 6.8:

Alle knæklys med blå farve var uden farve før knækket. Resten af knæklysene havde en svag nuance af den farve, som de fik efter knækket.

Resultater, som er større end 100 %, skyldes metodens analyseusikkerhed på ca. 11 %. Idet, der er indhold af hydrogenperoxid, farvestof og phenyloxalatestre, fx CPPO, må det forventes, at opløsningsmidlerne udgør op til ca. 99 %.

- 1) To forskellige farver er analyseret, da der ikke var to til rådighed i samme farve. Der er indenfor metodens analyseusikkerhed påvist de samme koncentrationer af opløsningsmidler i de to knæklys.
- 2) Der er for produkt nr. 8 påvist forskellige opløsningsmidler i forskellige eksemplarer af samme type knæklys, både ved screening og ved de kvantitative analyser.
- 3) 24 timer efter knækning havde de to knæklys forskellige farver (hhv. klar og lys gul). Der er indenfor metodens analyseusikkerhed påvist de samme koncentrationer af opløsningsmidler i de to knæklys.

6.5 Sammenfatning af resultater for kemiske analyser

Undersøgelser af de indkøbte knæklys viste, at væskevolumen varierede meget ; fra under 100 µl i de mindste knæklys til ca. 90 ml i de største knæklys.

Ved analyserne blev der påvist følgende opløsningsmidler i knæklysene:

- Butylbenzoat
- 1,2,3-propantriol-diacetat
- Dibutylftalat
- Dimethylftalat
- Tributylacetylcitrat
- Tributylcitrat
- Triethylcitrat.

Analyserne viser, at opløsningsmidlerne udgør mellem 69 % og 99 % af indholdet i knæklys.

Indholdet af hydrogenperoxid var mellem 0,4 og 2,4 % i de undersøgte knæklys. I alle tilfælde befandt hydrogenperoxiden sig i den klare væske, som befandt sig i det yderste rør af knæklyset.

For seks af knæklysene (produkt nr. 3, 4, 7, 8, 9 og 15) forelå der ikke oplysninger om deres indhold fra kortlægningen. For syv (produkt nr. 1, 2, 10, 11, 12, 13 og 14) ud af ni produkter, om hvilke der forelå oplysninger, stemmer informationerne fra kortlægningen ikke overens med de identificerede opløsningsmidler ved de kemiske analyser.

Knæklysprodukterne nr. 10-14 er ifølge kortlægningen fra samme producent, men købt i to forskellige internetbutikker. Resultaterne viser, at samme producent kan gøre brug af forskellige opløsningsmidler, afhængig af hvilken type af knæklys der forhandles.

Ved analyse af knæklysprodukt nr. 8 (knæklys i form af mundlys med gult lys) blev der påvist forskellige opløsningsmidler i forskellige eksemplarer af produktet. Dette kan skyldes, at de indkøbte produkter er produceret på to forskellige datoer, hvilket ikke kan spores via emballagen.

For knæklysprodukt nr. 6, 7, 11, 13 og 14 er der analyseret forskellige farver ved screeningsanalyserne og de kvantitative analyser. Kun i et tilfælde (produkt nr. 13) var der forskel i koncentrationen af de enkelte opløsningsmidler ved forskellige farver, idet screeningen tydede på et betydeligt højere indhold af dimethylftalat og et lavere indhold af triethylcitrat, end der blev påvist ved de kvantitative analyser.

Knæklysprodukt nr. 2 har på emballagen angivet indhold af bl.a. dimethylftalat, tributylcitrat og tributylacetylcitrat, og der blev kun påvist dimethylftalat og tributylacetylcitrat. Pakningen indeholder flere farver, så det kan ikke udelukkes, at andre farver indeholder tributylcitrat.

7. Diskussion

7.1 Sammenligning af analyseresultater og forventet indhold

Analyse af de udvalgte indholdsstoffer i knæklys viser, at 69 – 99 % af indholdet udgøres af de opløsningsmidler, der er blevet analyseret for. Hertil kommer analysen for oxiderende stoffer (hydrogenperoxid), som resulterer i, at der samlet redegøres for minimum 70 % af de kemiske stoffer i knæklysene og i de fleste tilfælde mere end 99 % af indholdet.

De sidste procenter udgøres fx af farvestoffet (ca. 0,1 %), en eller flere phenyloxalatestre, fx CPPO (1 - 13,5 %) og 2-methylpropan-2-ol (< 10 %) vurderet ud fra oplysninger fremkommet ved kortlægningen, se Bilag 7.

Under kortlægningen blev der indhentet informationer om forventede indholdsstoffer for ni af de 15 analyserede produkter. Ved sammenligning af disse oplysninger med resultaterne af de kemiske analyser er oplysningerne kun tilnærmelsesvis korrekt for to af knæklysprodukterne. I de øvrige knæklysprodukter blev der fundet betydelige mængder af et stof, som ikke var oplyst, og/eller indholdet af en eller flere indholdsstoffer afveg betydeligt.

På emballagen til et af knæklysprodukterne var angivet indholdsstoffer, som blev påvist ved de kemiske analyser. De angivne indholdsstoffer svarede ikke overens med oplysningerne indhentet under kortlægningen.

Oplysninger om hydrogenperoxidkoncentrationen fremkommet under kortlægningen afviger ikke afgørende fra de fundne koncentrationer.

7.2 Klassificering af sundhedsfare

Det Europæiske Kemikalie Agentur (ECHA) har i 2013 taget stilling til, hvilken type produkt knæklys skal betragtes som, og dermed hvilken lovgivning produkterne skal følge, se afsnit 1.4. Da produktet er defineret som en kemisk blanding, der anvendes til personlig udsmykning og spøg og skæmt, må det ikke indeholde stoffer eller blandinger, der skal klassificeres som farlige.

I det omfang stofferne ikke har en harmoniseret klassificering, skal producenten foretage selvklassificering. Dette giver mulighed for forskellige klassificeringer af et stof, afhængigt af anvendte data, fortolkning af data osv.

I de analyserede produkter er der fundet triethylcitrat, tributylcitrat, tributylacetylcitrat, og 1,2,3-propantriol-diacetat som en væsentlig bestanddel i flere af produkterne. Disse stoffer er ikke klassificeret og udgør ingen kendte sundhedsfarer. I Bilag 8 præsenteres en oversigt over de fundne stoffers klassificering og sundhedseffekt relateret til de koncentrationer i knæklysprodukter, som er blevet kortlagt.

14 af de analyserede produkter indeholdt dimethylftalat. Hvorvidt disse 14 produkter er lovlige iht. REACH, er afhængig af selvklassificeringen af dimethylftalat.

Den mest anvendte selvklassificering for dimethylftalat i ECHA's database er p.t. "ikke klassificeret". På baggrund af informationer tilgængelige på Toxnet i Hazardous Substances Data

Base²⁵ synes denne klassificering tvivlsom, idet det er velbeskrevet, at dimethylftalat giver reversibel øjenirritation, brændende fornemmelser i svælg og mave ved indtagelse og sløvhed ved indtagelse af større doser (effekt på centralnervesystemet).

Blandt de analyserede produkter, for hvilke der er fremsendt et sikkerhedsdatablad, er dimethylftalat ikke klassificeret som farligt i henhold til EU's forordninger.

Et af produkterne indeholdt dibutylftalat, der er optaget på EU's kandidatliste over farlige stoffer. Stoffet er optaget på godkendelsesordningen, og anvendelsen skal godkendes inden 21.02.2015. Dibutylftalat har en harmoniseret klassificering som reproduktionstoksisk i kategori 1B (Rep 1B) med H360Df: "Kan skade det ufødte barn og mistænkes for at skade forplantningsevnen". Koncentrationsgrænsen for, hvornår en blanding indeholdende dette stof skal klassificeres som reproduktionstoksisk, er 0,3 %. Stoffet må ikke anvendes uden særlig tilladelse.

I henhold til bekendtgørelse om forbud mod ftalater i legetøj og småbørnsartikler²⁶ er dibutylftalat siden 2009 forbudt i produkter til børn op til 3 år (grænseværdi 0,05 %). Fra den 16. januar 2007 har det i henhold til REACH-forordningen været forbudt at fremstille og importere legetøj og småbørnsartikler, der indeholder dibutylftalat (grænseværdi 0,1 %), til børn op til 14 år.

Anvendelsen af dibutylftalat i knæklys, der betragtes som legetøj, er således en overtrædelse af lovgivningen.

Fem af produkterne indeholder butylbenzoat, der i ECHA's database hyppigst selvklassificeres som "Hudirriterende 2" og "Øjenirriterende 2". De knæklysproducenter, der har fremsendt sikkerhedsdatablade, har alle klassificeret butylbenzoat som "ikke farlig". Benyttes en klassificering af butylbenzoat som farlig, vil fire af knæklysblandingerne alene af den grund skulle klassificeres som farlige.

Hvis dimethylftalat og butylbenzoat klassificeres som sundhedsfarlig og vurderes at kunne udgøre en risiko for sundheden, er der kun et produkt (produkt nr. 1) blandt de 15 analyserede, der er lovligt som et spøg og skæmt-produkt i henhold til REACH.

Hydrogenperoxid blev ikke påvist i koncentrationer, som bevirker, at produkterne skal klassificeres og mærkes.

Ingen af de leverandører, der har fremsendt sikkerhedsdatablad, har klassificeret knæklysvæsken som farlig.

7.3 Sundhedsskadelige effekter

Kun få af de borgere, der henvender sig til giftcentraler og skadestuer efter kontakt med indholdet i knæklysprodukter, har symptomer, se afsnit 3.1. Af de symptomer, der er registreret, udgør svien og ubehag i mund og svælg efter oral indtagelse ca. 85 %.

Akutte sundhedseffekter ved kontakt med indholdet i knæklys kan skyldes især to stoffer, nemlig dimethylftalat og butylbenzoat, der begge ofte optræder i betydelige mængder i produkterne. Dimethylftalat er fundet i 14 af de 15 analyserede produkter. Butylbenzoat er fundet i fem produkter.

Hydrogenperoxid forekommer i lave koncentrationer og forventes at reagere med andre kemikalier umiddelbart ved brud på knæklyset. Stoffet formodes næppe at kunne bevirke en følbart akut effekt ved uheld.

²⁵ <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

²⁶ <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=126137>

Gennem analyserne er der registreret et volumen på knæklysprodukterne, der varierer fra under 100 µl i de mindste knæklys til ca. 90 ml i de største knæklys.

Akutte effekter af dimethylftalat og butylbenzoat forekommer især ved indtagelse eller kontakt med øjnene.

Virningen ved oral indtagelse vil naturligt være afhængig af mængden af stof. De knæklys, som indeholder stort volumen væske, vil medføre betydeligt ubehag ved indtagelse af hele mængden, hvis de indeholder dimethylftalat eller butylbenzoat. I kontakt med fugtige slimhinder vil stofferne have en sviende effekt fra svælg til mave. Netop på grund af den akutte effekt, er det mindre sandsynligt, at de store knæklysprodukter tømmes og nedsvælges fuldstændigt.

Ved kontakt med øjnene har volumen af knæklyset ikke samme betydning, idet kun en begrænset mængde kan komme i kontakt med øjet. Væskemængden i knæklyset har dog betydning for risikoen for, at øjet rammes ved stænk i forbindelse med brud på knæklyset.

De effekter, der forventes på baggrund af de fundne stoffer og stoffernes koncentrationer, svarer til de symptomer, der er noteret hos giftcentraler mv. beskrevet i afsnit 3.1.

Butylbenzoat kan have en hudirriterende effekt og kunne således være årsag til de tilfælde af irriteret hud, der er rapporteret, se afsnit 3.1.

Hvis der ikke blev benyttet dimethylftalat og butylbenzoat i knæklys, ville de akutte effekter ved kontakt med indholdet formentlig kunne reduceres betragteligt. Antallet af henvendelser til giftcentraler, skadestuer mv., der skyldes ængstelse for børn, der ingen symptomer har, vil dog formentlig forblive upåvirket.

Forekomsten af dibutyftalat i knæklys forventes ikke at have nogen akut effekt. Forbuddet mod dibutyftalat adresserer en risiko for hormonlignende påvirkninger i det ufødte barn samt en risiko for nedsat fertilitet hos voksne. Risikoen for disse effekter ved en enkelt eksponering er formentlig meget begrænset.

8. Referencer

1. <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-5298-191116/unrestricted/cases2.pdf>
2. Hoffman, R. J., et al. 2002. Pediatric and Young Adult Exposure to Chemiluminescence Glow Sticks. Arch Ped. & Adolesc. Med. 1, 9, 2002.
3. Garnier, R. et al. 2011. Expositions à des dispositifs luminescents: cas enregistrés par les centres antipoison et de toxicovigilance français. Rapport fait en réponse à la saisine de la Direction générale de la Santé. 2011
4. <http://go.tv2.dk/articelfornoejelse/id-23468465:festivalg%C3%A6ster-drikker-kn%C3%A6klys.html>
5. Patent application number: 20080308776; Chemiluminescent compositions and methods of making and using thereof, Bindra et al. 2008
6. <http://www.cyalume.eu/faq.html>
7. <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-5298-191116/unrestricted/cases2.pdf>
8. <http://www.nationmaster.com/encyclopedia/Lightstick>
9. Patent application number: 20080308776; Chemiluminescent compositions and methods of making and using thereof, Bindra et al. 2008
10. Patent application number 20110017091; Combined thermal and Chemiluminescent reaction system; Cranor et al. 2011
11. Spørgsmål og svar til ECHA help desk (HELPEX ID 11801)
12. Bek. nr. 1075 af 24/11/2011
13. Bek. nr. 13 af 10/01/2011
14. Bek. nr. 1113 af 26/11/2012
15. Bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøjsprodukter nr. 13 af 10. januar 2011
16. http://www.bispebjerghospital.dk/cgi-bin/MsmGo.exe?grab_id=0&page_id=916&query=kn%C3%A6klys&hiword=KN%C3%A6KLYDE%20kn%C3%A6klys%20
17. <http://www.bispebjerghospital.dk/giftlinjen/forside/>
18. Garnier, R. et al. 2011. Expositions à des dispositifs luminescents: cas enregistrés par les centres antipoison et de toxicovigilance français. Rapport fait en réponse à la saisine de la Direction générale de la Santé. 2011
19. Hoffman, R. J., et al. 2002. Pediatric and Young Adult Exposure to Chemiluminescence Glow Sticks. Arch Ped. & Adolesc. Med. 1, 9, 2002.
20. REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 December 2006 Concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC
21. REGULATION (EC) No 1272/2008 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006
22. <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-inventory>
23. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
24. <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=126137>

Bilag 1: Kortlægning - Generel henvendelse til virksomheder hvor det er vurderet at der er tale om mulige forhandlere af knæklysprodukter

Forespørgsel om knæklysprodukter til børn

På vegne af Miljøstyrelsen er Teknologisk Institut i gang med at kortlægge det danske marked for knæklysprodukter; specielt produkter, der henvender sig til børn i alderen op til 14 år.

I den forbindelse vil vi gerne høre, om jeres virksomhed forhandler knæklys til børn, og i givet fald hvilke produkter.

Knæklys er en slags engangsllys, der hverken kræver strøm eller ild for at fungere. Knæklys indeholder to forskellige kemikalier, der er adskilt. Når lyset knækkes, blandes de to kemikalier, hvorved der dannes en fluorescerende (selvlysende) væske. Der kan fx være tale om briller, armbånd, kasketter eller stave etc.



For overskuelighedens skyld har vi samlet vores spørgsmål i vedlagte spørgeskema, og vi håber, at I vil afse tid til at hjælpe os ved at besvare skemaet.

Da vi har en meget stram tidsplan, vil vi være meget taknemlige for en hurtig tilbagemelding og gerne senest XXdag den XX 2012.

Det skal for god ordens skyld nævnes, at Teknologisk Institut er omfattet af tavshedspligt i forhold til virksomhedsspecifikke oplysninger, og skulle der være nogle af disse oplysninger, jeres virksomhed anser for fortrolige, vil vi selvfølgelig respektere dette.

Hvis der er spørgsmål til ovenstående, er I meget velkomne til at kontakte os.

Venlig hilsen

Eva Jacobsen, telefon 72 20 18 93, e-mail evj@teknologisk.dk

Kathe Tønning, telefon 72 20 18 30, e-mail krt@teknologisk.dk

Spørgsmålene omhandler alene knæklysprodukter, der henvender sig til børn

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|--|----|-----|
| Forhandler jeres virksomhed knæklysprodukter til børn (fx briller, armbånd, kasketter etc.)? | | |
| Hvis ja, anfør venligst hvilke produkter: | | |
| | | |
| Spørgsmål | Ja | Nej |
| Indgår knæklysprodukter til børn som en del af jeres faste varesortiment? | | |
| Hvis nej, indgår de periodevis i jeres varesortiment? | | |
| Hvis ja, hvilke perioder? | | |
| | | |

Såfremt jeres virksomhed forhandler knæklysprodukter, der henvender sig til børn, bedes nedenstående spørgsmål besvaret.

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|--|----|-----|
| Har I skriftlige oplysninger om knæklysprodukternes sammensætning og indhold (fx i form af sikkerhedsdatablade, oplysninger fra leverandør/producent eller andet)? | | |
| Hvis ja, bedes disse oplysninger sendt sammen med returneret spørgeskema. | | |
| | | |

| Oplys venligst leverandør, importør og/eller producent |
|--|
| |
| Evt. bemærkninger |
| |

Bilag 2: Kortlægning - Henvendelse til virksomheder hvis produkter blev registreret i detailhandelsbutikker

Forespørgsel om knæklysprodukter til børn

På vegne af Miljøstyrelsen er Teknologisk Institut i gang med at kortlægge det danske marked for knæklysprodukter; specielt produkter, der henvender sig til børn i alderen op til 14 år.

I forbindelse med denne kortlægning er vi stødt på produkter i jeres butik, der henvender sig til børn.

Knæklys er en slags engangsllys, der hverken kræver strøm eller ild for at fungere. Knæklys indeholder to forskellige kemikalier, der er adskilt. Når lyset knækkes, blandes de to kemikalier, hvorved der dannes en fluorescerende (selvlysende) væske. Der kan fx være tale om briller, armbånd, kasketter eller stave etc.



Vedrørende disse produkter har vi nogle spørgsmål. For overskuelighedens skyld har vi samlet spørgsmålene i vedlagte spørgeskema, og vi håber, at I vil afse tid til at hjælpe os ved at besvare skemaet.

Da vi har en meget stram tidsplan, vil vi være meget taknemlige for en hurtig tilbagemelding og gerne senest XXdag den XX 2012.

Det skal for god ordens skyld nævnes, at Teknologisk Institut er omfattet af tavshedspligt i forhold til virksomhedsspecifikke oplysninger, og skulle der være nogle af disse oplysninger, jeres virksomhed anser for fortrolige, vil vi selvfølgelig respektere dette.

Hvis der er spørgsmål til ovenstående, er I meget velkomne til at kontakte os.

Venlig hilsen

Eva Jacobsen, telefon 72 20 18 93, e-mail evj@teknologisk.dk

Kathe Tønning, telefon 72 20 18 30, e-mail krt@teknologisk.dk

Spørgsmålene omhandler alene knæklysprodukter, der henvender sig til børn

Butik

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|---|-----------|------------|
| Indgår knæklysprodukter til børn som en del af jeres faste varesortiment? | | |
| Hvis nej, indgår de periodevis i jeres varesortiment? | | |
| Hvis ja, hvilke perioder? | | |

Såfremt jeres virksomhed forhandler knæklysprodukter, der henvender sig til børn, bedes nedenstående spørgsmål besvaret.

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|--|-----------|------------|
| Har I skriftlige oplysninger om knæklysprodukternes sammensætning og indhold (fx i form af sikkerhedsdatablade, oplysninger fra leverandør/producent eller andet)? | | |
| Hvis ja, bedes disse oplysninger sendt sammen med returneret spørgeskema. | | |

| Oplys venligst leverandør, importør og/eller producent |
|---|
| |
| Evt. bemærkninger |
| |

Bilag 3: Kortlægning - Henvendelse til internetvirksomheder hvor kortlægningen viste salg af produkter der var rettet mod børn eller som kunne appellere til børn

Forespørgsel om knæklysprodukter til børn

På vegne af Miljøstyrelsen er Teknologisk Institut i gang med at kortlægge det danske marked for knæklysprodukter; specielt produkter, der henvender sig til børn i alderen op til 14 år.

I forbindelse med denne kortlægning er vi stødt på produkter i jeres internetbutik, der henvender sig til børn.

Knæklys er en slags engangsllys, der hverken kræver strøm eller ild for at fungere. Knæklys indeholder to forskellige kemikalier, der er adskilt. Når lyset knækkes, blandes de to kemikalier, hvorved der dannes en fluorescerende (selvlysende) væske. Der kan fx være tale om briller, armbånd, kasketter eller stave etc.



Vedrørende disse produkter har vi nogle spørgsmål. For overskuelighedens skyld har vi samlet spørgsmålene i vedlagte spørgeskema, og vi håber, at I vil afse tid til at hjælpe os ved at besvare skemaet.

Da vi har en meget stram tidsplan, vil vi være meget taknemlige for en hurtig tilbagemelding og gerne senest XXdag den XX 2012.

Det skal for god ordens skyld nævnes, at Teknologisk Institut er omfattet af tavshedspligt i forhold til virksomhedsspecifikke oplysninger, og skulle der være nogle af disse oplysninger, jeres virksomhed anser for fortrolige, vil vi selvfølgelig respektere dette.

Hvis der er spørgsmål til ovenstående, er I meget velkomne til at kontakte os.

Venlig hilsen

Eva Jacobsen, telefon 72 20 18 93, e-mail evj@teknologisk.dk

Kathe Tønning, telefon 72 20 18 30, e-mail krt@teknologisk.dk

Spørgsmålene omhandler alene knæklysprodukter, der henvender sig til børn

Butik

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|---|-----------|------------|
| Indgår knæklysprodukter til børn som en del af jeres faste varesortiment? | | |
| Hvis nej, indgår de periodevis i jeres varesortiment? | | |
| Hvis ja, hvilke perioder? | | |

Såfremt jeres virksomhed forhandler knæklysprodukter, der henvender sig til børn, bedes nedenstående spørgsmål besvaret.

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|--|-----------|------------|
| Har I skriftlige oplysninger om knæklysprodukternes sammensætning og indhold (fx i form af sikkerhedsdatablade, oplysninger fra leverandør/producent eller andet)? | | |
| Hvis ja, bedes disse oplysninger sendt sammen med returneret spørgeskema. | | |

| Oplys venligst leverandør, importør og/eller producent |
|---|
| |
| Evt. bemærkninger |
| |

Forespørgsel om knæklysprodukter til børn

På vegne af Miljøstyrelsen er Teknologisk Institut i gang med at kortlægge det danske marked for knæklysprodukter; specielt produkter, der henvender sig til børn i alderen op til 14 år.

I forbindelse med denne kortlægning er vi stødt på produkter I producerer/importerer.

Knæklys er en slags engangsllys, der hverken kræver strøm eller ild for at fungere. Knæklys indeholder to forskellige kemikalier, der er adskilt. Når lyset knækkes, blandes de to kemikalier, hvorved der dannes en fluorescerende (selvlysende) væske. Der kan fx være tale om briller, armbånd, kasketter eller stave etc.



Vedrørende disse produkter har vi nogle spørgsmål. For overskuelighedens skyld har vi samlet vores spørgsmål i vedlagte spørgeskema, og vi håber, at I vil afse tid til at hjælpe os ved at besvare skemaet.

Da vi har en meget stram tidsplan, vil vi være meget taknemlige for en hurtig tilbagemelding og gerne senest *XXdag den XX 2012*

Det skal for god ordens skyld nævnes, at Teknologisk Institut er omfattet af tavshedspligt i forhold til virksomhedsspecifikke oplysninger, og skulle der være nogle af disse oplysninger, jeres virksomhed anser for fortrolige, vil vi selvfølgelig respektere dette.

Hvis der er spørgsmål til ovenstående, er I meget velkomne til at kontakte os.

Venlig hilsen

Eva Jacobsen, telefon 72 20 18 93, e-mail evj@teknologisk.dk

Kathe Tønning, telefon 72 20 18 30, e-mail krt@teknologisk.dk

Spørgsmålene omhandler alene knæklysprodukter, der henvender sig til børn

Producent/importør

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|---|----|-----|
| Indgår knæklysprodukter til børn som en del af jeres faste varesortiment? | | |
| Hvis nej, indgår de periodevis i jeres varesortiment? | | |
| Hvis ja, hvilke perioder? | | |

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|--|----|-----|
| Har I skriftlige oplysninger om knæklysprodukternes sammensætning og indhold (fx i form af sikkerhedsdatablade, oplysninger fra leverandør/producent eller andet)? | | |
| Hvis ja, bedes disse oplysninger sendt sammen med returneret spørgeskema. | | |

| Evt. bemærkninger |
|-------------------|
| |

Bilag 5: Kortlægning - Resultat af henvendelser

Producenter/importører/forhandlere af de knæklysprodukter, der blev registreret ved butikbesøg og via internetsider, blev kontaktet. Kontakten bestod af en informationsskrivelse og et spørgeskema (se Bilag 1, 2, 3 og 4).

Der var tale om fire typer af henvendelser:

- Generelle henvendelser til virksomheder, hvor det blev vurderet, at der var tale om mulige forhandlere af knæklysprodukter (se Bilag 1)
- Henvendelser til virksomheder, hvis produkter blev registreret i detailhandelsbutikker (se Bilag 2). Henvendelse blev udarbejdet på både dansk og engelsk
- Henvendelse til internetvirksomheder, hvor kortlægningen viste salg af produkter, der var rettet mod børn, eller som kunne appellere til børn (se Bilag 3)
- Henvendelse til producenter og importører (se Bilag 4). Henvendelse blev udarbejdet på både dansk og engelsk.

Resultaterne af henvendelserne er vist i nedenstående tabeller.

Resultat af generelle henvendelser til virksomheder, hvor det blev vurderet, at der var tale om mulige forhandlere af knæklysprodukter.

Der blev rettet henvendelse til 27 virksomheder, og der foreligger svar fra 26 virksomheder.

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|--|----|-----|
| Forhandler jeres virksomhed knæklysprodukter til børn (fx briller, armbånd, kasketter etc.)? | 7 | 19 |

Resultat af henvendelser til virksomheder, hvis produkter blev registreret i detailhandelsbutikker.

Der blev rettet henvendelse til i alt fire butikker, og der foreligger svar fra to butikker.

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|---|----|-----|
| Indgår knæklysprodukter til børn som en del af jeres faste varesortiment? | 1 | 1 |
| Hvis nej, indgår de periodevis i jeres varesortiment? | 1 | |

Resultat af henvendelse til internetvirksomheder, hvor kortlægningen viste salg af produkter, der var rettet mod børn, eller som kunne appellere til børn.

Der blev rettet henvendelse til i alt 28 internetbutikker, og der foreligger svar fra ni butikker.

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|---|----|-----|
| Indgår knæklysprodukter til børn som en del af jeres faste varesortiment? | 3 | 6 |
| Hvis nej, indgår de periodevis i jeres varesortiment? | 2 | 3 |

Resultat af henvendelse til producenter og importører

Der blev rettet henvendelse 10 producenter/importører, og der foreligger fem besvarelser.

| Spørgsmål | Ja | Nej |
|---|----|-----|
| Indgår knæklysprodukter til børn som en del af jeres faste varesortiment? | 4 | 1 |
| Hvis nej, indgår de periodevis i jeres varesortiment? | 1 | |

Bilag 6: Kortlægning - Henvendelse til landsdækkende kæder

Der blev i projektet rettet en generel henvendelse til en række landsdækkende kæder.

Det drejer sig om:

- Coop Danmark A/S
- Dansk Supermarked A/S
- JYSK A/S
- Tiger
- Imerco
- Magasin
- Søstrene Grenes Import A/S
- GK Legetøj ApS (Buddy Legetøj)
- Legekæden A.M.B.A
- Fætter BR
- TOP-TOY A/S (Toys'R'us)
- jem & fix A/S
- SILVAN
- Bygma A/S
- A/S Harald Nyborg
- XL-byg
- Stark
- K E Mathiasen Legetøj A/S
- Aldi
- Kiwi Danmark A/S
- Spar Danmark A/S
- Kop & Kande
- T. Hansen
- Bahne
- Maki A/S
- Sportmaster
- INTERSPORT Danmark A/S.

Bilag 7: Resultat af forespørgsel om sammensætning og indhold

De følgende tabeller indeholder samlet oversigt over resultat af forespørgsel om sammensætning og indhold til producenter/importører/forhandlere under kortlægningen

De to tabeller er opdelt efter, hvordan deres klassificering er vurderet i forhold til indeværende projekt.

| CAS-nr. | Navn | Koncentration % |
|-------------|---|-----------------|
| 136-60-7 | n-Butylbenzoat | 0-45 |
| 77-90-7 | Tributylacetylacrylat | 0-40 |
| 77-93-0 | Triethyl citrate | 0-70 |
| 75-65-0 | 2-Methylpropan-2-ol (Tert-butyl-alkohol) | 0-10 |
| 7722-84-1 | Hydrogenperoxid | 0,05-1,2 % |
| 75203-51-9 | CPPO | 1-13,5 |
| 131-11-3 | Dimethylftalat (DMP) | 0-99 |
| 30431-54-0 | CPPO: Bis(2,4,5-trichlor-6-carbopentoxyphenyl)oxalat | 0-13,5 |
| 75203-51-9 | bis(2,3,5-trichlor-6-(pentyloxy)caronyl)phenyl)oxalat | 4,95 |
| 110904-87-5 | BPEN (Blue) | 0.05-0,8 |

TABEL 1 STOFFER FOR HVILKE DER ER REGISTRERET, OM DER ER EN HARMONISERET KLASSIFICERING ELLER EN SELVKLASSIFICERING

| CAS-nr. | Navn | Farve | Koncentration % |
|-------------|---|-------|-----------------|
| 54-21-7 | Sodiumsalicylat | | 0-0,005 |
| 128-37-0 | 2,6-di-terbutyl-p-cresol | | 0-0,015 |
| 1499-10-1 | 9,10-diphenylanthracen | Lilla | 0,1 |
| 10075-85-1 | 9,10-bis(2phenylethynyl)anthracen BPEA | Grøn | 0,1 |
| 41105-35-5 | 1-chlor-9,10-bis(phenylethynyl)anthracen | Gul | 0,1 |
| 112100-07-9 | 1,6,7,12-TETRAPHENOXY-N-N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarbamid | Rød | 0,1 |
| 51749-83-8 | 1,8-dichlor-9,10-bis(phenylethynyl)anthracen | Gul | 0,01 |
| 335654-34-7 | 1,6,7,12-tetra(p-t-butylphenoxy)-N-N'-dibutyl-3,4,9,10-perylenedicarboximid | Rød | 0,01 |

| CAS-nr. | Navn | Farve | Koncentration % |
|-------------|---|-------|-----------------|
| 112100-07-9 | N,M--dibutyl-5,6,12,113-tetrakis(4-(1,1-dimethylethyl)Phenoxy)-3,4,9,10- perylendicarboximid | Rød | 0,08 |

TABEL 2 INDHOLD AF STOFFER, SOM FORVENTES AT UDGØRE MAKSIMALT 0,1 %, OG HVOR DET ER BLEVET UNDERSØGT, OM DER FINDES EN KLASSIFICERING

Bilag 8: Oversigt over sundhedsvirkning af indholdsstoffer i knæklys

I nedenstående tabel er angivet stoffer i knæklys opgivet af producenten eller fundet ved analyser.

”Koncentration” er koncentrationer af de kemiske stoffer (vægt %), som er fundet ved analyser af knæklysene.

”Sundhedsvirkning” er sundhedsvirkningen af det rene stof, som angivet af forskellige kilder.

”Sundhedsvirkning af knæklys” er forventede sundhedsvirkning i knæklys, fx ved de koncentrationer, som kan forventes ud fra analyserne.

”H-sætninger”: H302 Farlig ved indtagelse; H312 Farlig ved hudkontakt; H315 Forårsager hudirritation; H319 Forårsager alvorlig øjenirritation; H332 Farlig ved indånding; H335 Kan forårsage irritation af luftvejene; H360Df Kan skade det ufødte barn. Mistænkes for at skade forplantningsevnen.

| Navn | CAS-nr. | Koncentration Vægt % | Sundhedsvirkning | Sundhedsvirkning af knæklys | H-sætning |
|--|------------|-------------------------|--|-----------------------------|------------------|
| Sodiumsalicylat | 54-21-7 | - | Øjenirriterende, farlig ved indtagelse | Ringe | H302, H319 |
| 2-Methylpropan-2-ol (Tert-butyl-alkohol) | 75-65-0 | - | Øjenirriterende | Ringe | H319, H332, H335 |
| Butylcitrat | 77-94-1 | 0 - 57 | Ingen | Ingen | Ingen |
| Tributylacetyltricitrat | 77-90-7 | 0 - 31 | Ingen | Ingen | Ingen |
| Triethylcitrat | 77-93-0 | 0 | Hud, øje og mave-Irriterende | Ikke påvist | Ingen |
| Dibutylftalat (DBP) | 84-74-2 | 0 - 55 | Måske påvirkes foster og fertilitet | Ringe, men uønsket | H360Df |
| 2,6-di-terbutyl-p-cresol | 128-37-0 | - | Ingen | Ingen | Ingen |
| Dimethylftalat (DMP) | 131-11-3 | 0 - 94 | Øje-luftvej-Irriterende, CNS-effekt | Tydelig | Ingen |
| n-Butyl benzoat | 136-60-7 | 0 - 53 | Hud, øje og mave-irriterende | Tydelig | H315, H319 |
| Hydrogenperoxid | 7722-84-1 | 0,4 – 2,4 | Øjenirriterende | Ringe | H319 ved 5 - 8 % |
| Glyceroldiacetat | 25395-31-7 | 0 - 38 | Ingen | Ingen | Ingen |

| Navn | CAS-nr. | Koncentration Vægt % | Sundhedsvirkning | Sundhedsvirkning af knæklys | H-sætning |
|--|------------|-------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|
| CPPO: Bis(3,4,6-trichlor-2-carboxypentoxyphenyl)oxalat | 30431-54-0 | - | Vides ikke | Vides ikke | H302, H312, H332 |
| CPPO: Bis(2,4,5-trichlor-6-carboxypentoxyphenyl)oxalat | 75203-51-9 | - | Vides ikke | Vides ikke | |

Bilag 9: Mærkning af emballage fra knæklys

| Produkt-nr. | Produkt-type | CE-mærket | Frarådes alder | Tekst på emballagen eller vedlagt vejledning | Tekst på dansk |
|-------------|--------------|-----------|--------------------|--|----------------|
| 1 | Maske | Ja | 0-3 | Skær eller stik ikke i glødepindene. Kan forårsage varige pletter på tøj og møbler. Undgå kontakt med øjne og hud. I tilfælde af kontakt med øjnene eller huden, skyl grundigt med vand. Drik eller slug ikke indholdet. Udsæt ikke glødepindene for direkte sollys eller varme temperaturer. | Ja |
| 2 | Armbånd | Ja | 0-3 | Væsken må ikke drikkes. Ved lækage undgå kontakt med øjne og tekstiler. Skyld straks med vand. Dimethyltalat, tert-butylalkohol, BHT, hydrogenperoxid, natriumsalicylat, vand, tributylacetyl, tributylacetylcitrat, CPPO samt angivelse af farvestofferne | Ja |
| 3 | Stav | Nej | Barnehoved angivet | Må ikke udsættes for direkte sollys. Plastikhylstret må ikke beskadiges eller skæres op. Kontakt med hud, øjne eller slimhinder kan føre til irritationer. Skyl forsigtigt ud og kontakt lægen. Spis eller synk ikke bestanddelene og indholdsstofferne. Kvælningsfare. | Ja |
| 4 | Armbånd | Ja | 0-3 | Punkter eller skær ikke i produktet. Ingredienserne er ikke brandbare og ikke giftige, men kan plete tøj eller møbler. Kontakt med hud og øjne kan give midlertidig irritation. Ved kontakt med hud eller øjne skyld med vand. Må ikke drikkes eller spises. Udsæt ikke for lys eller høje temperaturer. | Nej |
| 5 | Øreringe | Ja | 0-4 | Væsken i lysene må ikke drikkes. Væsken er ikke farlig, men kan virke irriterende, hvis den kommer i øjnene. Skyl grundigt med rent vand, hvis indholdet kommer i øjnene. Bøj ikke rørene for hårdt, da dette kan medføre at der går hul, så indholdet løber ud. | Ja |

| Produkt-nr. | Produkt-type | CE-mærket | Frarådes alder | Tekst på emballagen eller vedlagt vejledning | Tekst på dansk |
|-------------|--------------|-----------|----------------|--|----------------|
| 6 | Stav | Ja | 0-5 | Bruges kun under opsyn af en voksen. Udsæt ikke produktet for høj varme el. direkte sollys. Skær el. punkter ikke plastik tuben. Knæk ikke produktet efter det har været aktiveret. Indholdet af produktet er ikke giftigt og ikke brændbart, men kan plette møbler og tekstiler permanent. Ved kontakt på huden el. i øjnene, kan der forekomme midlertidig irritation. Rens godt med vand. Drik ikke indholdet. Udsæt ikke produktet for høj varme eller direkte sollys. | Ja |
| 7 | Stav | Ja | 0-3 | Punkter eller skær ikke i produktet. Kontakt ved øjne og hud kan give midlertidig ubehag. Skyl med vand ved kontakt med øjne eller hud. Må ikke drikkes eller spises. Udsæt ikke for lys eller høje temperaturer | Nej |
| 8 | Mundlys | Ja | 0-5 | Punkter eller skær ikke i produktet. Ingredienserne er ikke brandbare og ikke giftige, men kan plete tøj eller møbler. Kontakt ved øjne og hud kan give midlertidig ubehag. Skyl med vand ved kontakt med øjne eller hud. Må ikke drikkes eller spises. Udsæt ikke for lys eller høje temperaturer | Nej |
| 9 | Briller | Ja | 0-3 | Punkter eller skær ikke i produktet. Kontakt ved øjne og hud kan give midlertidig ubehag. Skyl med vand ved kontakt med øjne eller hud. Må ikke drikkes eller spises. Udsæt ikke for lys eller høje temperaturer. Bøj ikke produktet efter aktivering. | Nej |
| 10 | XL-stav | Nej | 0-5 | Bøj ikke produktet efter aktivering. Indhold er ikke brandbar og ikke giftigt, men kan plette møbler og tøj. Kontakt ved øjne og hud kan give midlertidig ubehag. Skyl med vand ved kontakt med øjne eller hud. Må ikke drikkes eller spises. Udsæt ikke for lys eller høje temperaturer. | Nej |

| Produkt-nr. | Produkt-type | CE-mærket | Frarådes alder | Tekst på emballagen eller vedlagt vejledning | Tekst på dansk |
|-------------|--------------|-----------|-----------------|---|----------------|
| 11 | Fløjte | Ja | 0-3 | Punkter eller skær ikke i produktet. Kontakt ved øjne og hud kan give midlertidig ubehag. Skyl med vand ved kontakt med øjne eller hud. Må ikke drikkes eller spises. Udsæt ikke for lys eller høje temperaturer | Nej |
| 12 | Sugerør | Ja | 0-3 | Punkter eller skær ikke i produktet. Kontakt ved øjne og hud kan give midlertidig ubehag. Skyl med vand ved kontakt med øjne eller hud. Må ikke drikkes eller spises. Udsæt ikke for lys eller høje temperaturer | Nej |
| 13 | Hånd | Ja | 0-3 | Ikke-giftig og ikke-brandbar. Kontakt ved øjne og hud kan give midlertidig ubehag - skyl med vand. Må ikke drikkes eller spises. Udsæt ikke for lys eller høje temperaturer | Nej |
| 14 | Stav | Ja | 0-5 | Punkter eller skær ikke i produktet. Ingredienserne er ikke brandbare og ikke giftige, men kan plette tøj eller møbler. Kontakt med hud og øjne kan give midlertidig irritation. Ved kontakt med hud eller øjne skyld med vand. Må ikke drikkes eller spises. Udsæt ikke for lys eller høje temperaturer. | Nej |
| 15 | Armbånd | nej | Ingen angivelse | Ingen tekst | Nej |

Bilag 10: Resultater af kemiske analyser af knæklys

I nedenstående tabeller er angivet de enkelte analyseresultater inddelt efter navn på stofferne. RSD er den relative standardafvigelse beregnet på dobbeltbestemmelsen.

| Produkt nr. | Koncentration (%) | Gennemsnitlig Konc. (%) | RSD (%) |
|-------------|-------------------|-------------------------|---------|
| 3 | 13 | 14 | 15 |
| | 16 | | |
| 6 | 16 | 17 | 4 |
| | 17 | | |
| 8a | 17 | 24 | 38 |
| 8b | 30 | | |
| 15 | 4,1 | 4,1 | 0,4 |
| | 4,1 | | |

TABEL 1 BUTYLBENZOAT, CAS-NR. 136-60-7

| Produkt nr. | Koncentration (%) | Gennemsnitlig Konc. (%) | RSD (%) |
|-------------|-------------------|-------------------------|---------|
| 1 | 58 | 56 | 4 |
| | 55 | | |

TABEL 2 1,2,3-PROPANTRIOL-DIACETAT, CAS-NR. 29860-16-0

| Produkt nr. | Koncentration (%) | Gennemsnitlig Konc. (%) | RSD (%) |
|-------------|-------------------|-------------------------|---------|
| 8a | 16 | 7,8 | |
| 8b | i.p. | | |
| 15 | 45 | 45 | 2 |
| | 44 | | |

TABEL 3 DIBUTYLFALAT, CAS-NR. 84-74-2

| Produkt nr. | Koncentration (%) | Gennemsnitlig Konc. (%) | RSD (%) |
|-------------|-------------------|-------------------------|---------|
| 2 | 50 | 49 | 3 |
| | 48 | | |
| 3 | 50 | 49 | 3 |
| | 48 | | |
| 4 | 78 | 83 | 8 |
| | 88 | | |
| 5 | 84 | 83 | 1 |
| | 82 | | |
| 6 | 43 | 43 | 1 |
| | 44 | | |
| 7 | 66 | 67 | 3 |
| | 69 | | |
| 8 | 55 | 56 | 0,8 |
| | 56 | | |
| 9 | 82 | 79 | 4 |
| | 77 | | |
| 10 | 60 | 58 | 4 |
| | 57 | | |
| 11 | 84 | 87 | 5 |
| | 90 | | |
| 12 | 35 | 35 | 2 |
| | 36 | | |
| 13 | 39 | 38 | 3 |
| | 37 | | |
| 14 | 66 | 67 | 4 |
| | 69 | | |
| 15 | 29 | 30 | 4 |
| | 30 | | |

TABEL 4 DIMETHYLFALAT, CAS-NR. 131-11-3

| Produkt nr. | Koncentration (%) | Gennemsnitlig Konc. (%) | RSD (%) |
|-------------|-------------------|-------------------------|---------|
| 2 | 38 | 39 | 4 |
| | 40 | | |
| 3 | 19 | 20 | 8 |
| | 21 | | |
| 4 | 24 | 21 | 25 |
| | 17 | | |
| 6 | 27 | 26 | 6 |
| | 24 | | |
| 7 | 15 | 15 | 4 |
| | 16 | | |
| 10 | 11 | 11 | 4 |
| | 11 | | |
| 11 | 18 | 18 | 1 |
| | 17 | | |
| 12 | 15 | 16 | 6 |
| | 17 | | |
| 13 | 12 | 13 | 0,4 |
| | 13 | | |
| 14 | 13 | 13 | 7 |
| | 12 | | |

TABEL 5 TRIBUTYLACETYLCITRAT, CAS-NR. 77-90-7

| Produkt nr. | Koncentration (%) | Gennemsnitlig Konc. (%) | RSD (%) |
|-------------|-------------------|-------------------------|---------|
| 1 | 36 | 40 | 16 |
| | 45 | | |

TABEL 6 TRIBUTYLCITRAT, CAS-NR. 77-94-1

| Produkt nr. | Koncentration (%) | Gennemsnitlig Konc. (%) | RSD (%) |
|-------------|-------------------|-------------------------|---------|
| 12 | 52 | 55 | 9 |
| | 59 | | |
| 13 | 39 | 40 | 2 |
| | 41 | | |

TABEL 7 TRIETHYLCITRAT, CAS-NR. 77-93-0

Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af knæklys

Projektet "Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af knæklys" er udført i perioden juli 2012 til maj 2013. Nærværende rapport beskriver resultaterne af projektet, herunder kortlægning, kemiske analyser af udvalgte indholdsstoffer i væskerne i knæklys og vurdering af eksponering og sundhedsfare for forbrugeren.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk