



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Kortlægning og undersøgelse af migration af monomerer i legetøjsmaterialer

Kortlægning af kemiske
stoffer i forbrugerpro-
dukter Nr. 174

Februar 2019

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion: Pia Brunn Poulsen, FORCE Technology

ISBN: 978-87-7038-035-5

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. 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	8
Sammenfatning og konklusion	9
Summary and conclusions	14
Forkortelser	19
1. Indledning	21
1.1 Baggrund	21
1.2 Formål	22
1.3 Afgrænsning	22
2. Kræftfremkaldende monomerer	23
2.1 CMR-stoffer i legetøj	23
2.2 De fem monomerer	25
3. Lovgivning	26
3.1 Legetøjsbekendtgørelsen	26
3.1.1 Eksisterende regler for de fem monomerer i legetøj	27
3.1.1.1 Indholdsgrænseværdi for de fem monomerer i legetøj	27
3.1.1.2 Migrationsgrænseværdi for udvalgte af de fem monomerer i legetøj	27
3.2 Lovgivning for monomerer i fødevarerkontaktmaterialer	27
3.3 Forslag fra ANEC til lovgivning for monomerer i legetøj	28
3.3.1 TIE's svar til ANEC's lovgivningsforslag	29
4. Kortlægning – materialer	30
4.1 Kontakt til relevante interessenter i branchen	30
4.1.1 Information fra TIE (Toy Industries of Europe)	30
4.1.1.1 Typer af materialer anvendt til legetøj	31
4.1.1.2 Kvalitet af materiale anvendt til legetøj	31
4.1.2 Informationer fra en dansk legetøjsproducent/importør	31
4.2 Litteratursøgning/internetsøgning	32
4.2.1 Informationer fra diverse producenters hjemmesider	32
4.2.1.1 LEGO Koncernen	32
4.2.1.2 Dantoy	33
4.2.1.3 Hasbro	33
4.2.1.4 Geobra Brandstätter GmbH & Co. KG	33
4.2.1.5 Fisher Price og Mattel	33
4.2.2 Informationer fra diverse artikler	33
4.2.2.1 Hollandsk screening af plastlegetøj (VWA, 2005)	33
4.2.2.2 Litteratursøgning på legetøj (KEMI, 2012)	34
4.2.2.3 Polymerlegetøj baseret på butadien og styren (Abe et al., 2013)	35
4.2.2.4 CMR-stoffer i forbrugerprodukter (Lenzner et al., 2018)	35
4.3 Informationer fra producenter/importører af legetøj	35
4.4 Informationer fra UL Prospector database	36

4.5	Opsamling på materialer anvendt i legetøj	39
5.	Kortlægning – monomerer	40
5.1	Teoretiske overvejelser omkring restmonomerer	40
5.1.1	Fysisk/kemiske egenskaber for monomerer	40
5.1.2	Indhold af monomerer – teoretiske overvejelser	41
5.1.3	Migration af monomerer – teoretiske overvejelser	42
5.1.4	Opsamling – teoretiske overvejelser	43
5.2	Eksisterende data på indhold af restmonomerer	44
5.2.1	Indhold af restmonomerer i legetøj	44
5.2.1.1	ABS	44
5.2.1.2	PVC	45
5.2.1.3	PS	45
5.2.1.4	Termoplastiske elastomere (SEBS, SBS)	45
5.2.2	Indhold af restmonomerer i plast	46
5.2.2.1	ABS	46
5.2.2.2	PVC	46
5.2.2.3	PS	47
5.2.2.4	NBR	48
5.2.3	Opsamling på data omkring indhold af restmonomerer i plast	48
5.3	Eksisterende data på migration af restmonomerer fra plast	51
5.3.1	Migration af restmonomerer fra legetøj	51
5.3.1.1	ABS	51
5.3.1.2	SEBS	52
5.3.2	Migration af restmonomerer fra plast	52
5.3.2.1	ABS	52
5.3.2.2	PVC	52
5.3.2.3	PS	53
5.3.2.4	SBR-gummi (SBS)	55
5.3.2.5	PAM	55
5.3.3	Opsamling på data omkring migration fra plast	56
5.4	Opsamling og diskussion omkring indhold og migration	58
6.	Udvælgelse af produkter til analyse	60
6.1	Beskrivelse af fremgangsmåde	60
6.1.1	Produkter tilsendt fra producenter	60
6.1.2	Produkter indkøbt i butikker i Danmark eller via internettet	61
6.2	Monomerer og materialer i fokus	61
6.3	Typer af legetøjsprodukter i fokus	61
6.4	Samlet oversigt over de udvalgte produkter til analyse	62
7.	Indholdsanalyser	64
7.1	Analysemetode for indholdsanalyserne	64
7.2	Resultater af indholdsanalyserne	64
7.3	Diskussion af analyseresultaterne	66
8.	Migrationsanalyser	68
8.1	Baggrund for valg af migrationsanalyser	68
8.2	Udvalgte produkter til migrationsanalyser –runde 1	69
8.3	Analysemetode for migrationsanalyserne –runde 1	70
8.4	Resultater af migrationsanalyserne –runde 1	70
8.4.1	Diskussion af resultaterne –runde 1	72
8.5	Udvalgte produkter til migrationsanalyser –runde 2	72
8.6	Analysemetode for migrationsanalyserne –runde 2	73

8.7	Resultater af migrationsanalyserne – runde 2	73
8.7.1	Diskussion af resultaterne – runde 2	74
8.8	Diskussion af migrationsanalyserne	74
9.	Analyser på genanvendt plast	75
9.1	Analyser for indhold af restmonomer	76
9.1.1	Resultater af indholdsanalyserne for genanvendt plast	76
9.2	Analyser for migration af restmonomer	76
9.2.1	Resultater af migrationsanalyserne for genanvendt plast	76
9.3	Diskussion af analyseresultater	77
10.	Farevurdering	79
10.1	Akrylonitril	79
10.1.1	Identifikation og fysisk-kemiske parametre	80
10.1.2	Baggrunds niveauer	80
10.1.3	Optagelse og distribution	81
10.1.4	Akutte og kroniske effekter	82
10.1.5	Kritisk effekt og beregning af DNEL/DMEL	82
10.2	Butadien	83
10.2.1	Identifikation og fysisk-kemiske parametre	83
10.2.2	Baggrunds niveauer	84
10.2.3	Optagelse og distribution	85
10.2.4	Akutte og kroniske effekter	85
10.2.5	Kritisk effekt og beregning af DNEL/DMEL	85
10.3	Styren	86
10.3.1	Identifikation og fysisk-kemiske parametre	87
10.3.2	Baggrunds niveauer	87
10.3.3	Optagelse og distribution	88
10.3.4	Akutte og kroniske effekter	89
10.3.5	Kritisk effekt og beregning af DNEL	90
10.4	Vinylchlorid	91
10.4.1	Identifikation og fysisk-kemiske parametre	92
10.4.2	Baggrunds niveauer	92
10.4.3	Optagelse og distribution	93
10.4.4	Akutte og kroniske effekter	93
10.4.5	Kritisk effekt og beregning af DNEL/DMEL	93
11.	Risikovurdering	95
11.1	Beregning af acceptabel migration	95
11.2	Diskussion af de hypotetiske scenarier	98
11.3	Diskussion og konklusion	99
12.	Diskussion i forhold til ANEC's forslag	101
13.	Økonomisk betydning	102
13.1	Økonomisk betydning af grænseværdier for migration	102
13.2	Økonomisk betydning af grænseværdier for indhold	102
14.	Referencer	104
Bilag 1.	Informationer fra TIE	111
Bilag 2.	Risikoberegninger	119
Bilag 2.1	Metode til beregning af dermal eksponering	119
Bilag 2.2	Metode til beregning af oral eksponering (legetøj i munden)	121

Bilag 2.3	Metode til beregning af oral eksponering (sluger legetøj)	121
Bilag 2.4	Metode til beregning af risiko	122
Bilag 2.5	Anvendte værdier i eksponerings- og risikoberegningerne	122
Bilag 2.6	Eksponerings- og risikoberegninger	124

Forord

Migration af udvalgte monomerer i legetøj

Dette projekt har undersøgt og beskriver, hvilke materialer (plast og gummi) legetøj består af, samt i hvilken grad udvalgte monomerer migrerer fra legetøj. Der er desuden foretaget en vurdering af den sundhedsmæssige risiko ved migration af monomerer fra legetøj. Resultaterne af kortlægningen og de kemiske analyser er præsenteret i rapporten.

Dette projekt blev gennemført i perioden maj 2018 til december 2018.

Projektet er gennemført af FORCE Technology med Eurofins Product Testing A/S som underleverandør til de kemiske analyser af indhold og migration af udvalgte monomerer i legetøj.

Projektets deltagere var:

- Pia Brunn Poulsen, FORCE Technology (projektleder)
- Michael Pilgaard, FORCE Technology
- Daniela Bach, FORCE Technology
- Mirko Miseljic, FORCE Technology
- Charlotte Merlin, FORCE Technology (kvalitetssikrer)
- Anders Schmidt, FORCE Technology (kvalitetssikrer)

Projektet blev fulgt af en følgegruppe bestående af

- Rune Hjorth, Miljøstyrelsen (formand)
- Grete Lottrup Lotus, Miljøstyrelsen
- Sehbar Khalaf, Miljøstyrelsen
- Shima Dobel, Miljø- og Fødevareministeriets departement
- Christina Busk, Plastindustrien
- Line Ehlert Thomsen, LEGO Koncernen
- Pia Brunn Poulsen, FORCE Technology (sekretariatsfunktion)

Projektet blev finansieret af Miljøstyrelsen.

Sammenfatning og konklusion

Undersøgelse af migration af udvalgte monomerer fra legetøjsmaterialer

Når plast produceres, sker der en polymeriseringsproces, hvor monomerer, dvs. 'byggestene' eller udgangsstoffet for plasten, kædes sammen. Der vil dog i plast altid være en restkoncentration af monomerer tilbage, idet ikke alle stoffer vil reagere fuldstændigt i polymeriseringsprocessen. Denne koncentration af restmonomerer er generelt lav og er forskellig afhængig af procesbetingelserne for fremstillingen af plastråvaren. Typiske koncentrationer af restmonomerer er ifølge Hansen et al. (2013) mellem 0 og 2 %.

Nogle af disse monomerer har sundhedsskadelige effekter. F.eks. er nogle monomerer klassificeret som kræftfremkaldende. Der er derfor et naturligt ønske om at begrænse indholdet og/eller afgivelsen af disse kræftfremkaldende restmonomerer i plast, som kan forefindes i legetøj. Det gælder særligt de stoffer, der er genotoksiske carcinogener og dermed ikke har nogen nedre grænse for kræftfremkaldende effekter.

De fem kræftfremkaldende monomerer

I EU's ekspertgruppe for sikkerhed for legetøj ('EU Expert Group on Toy Safety') undergruppen 'Kemikalier' ('sub group chemicals') er nedenstående fem monomerer blevet identificeret som særligt problematiske, idet de anses for at være kræftfremkaldende, og alle forekommer i materialer der anvendes i legetøj. Klassificeringen af de enkelte monomerer samt de eksisterende grænseværdier for disse stoffer i lovgivningen for både legetøj og fødevarekontaktmaterialer er angivet i TABEL 1 nedenfor.

TABEL 1. De fem relevante kræftfremkaldende monomerer

Monomer	Findes i eksempelvis følgende materialer	Klassificering ifølge CLP	Begrænsning i legetøj (EU Direktiv 2009/48) <i>EN 71-9 til EN 71-11^b</i>	Begrænsning i fødevarekontaktmaterialer (EU Forordning 10/2011)
Vinylchlorid	PVC	Carc. 1A	Indhold: 1000 mg/kg	Indhold: 1 mg/kg Migr.: LOD ^c
1,3-butadien	ABS, SBR, SBS, NBR	Carc 1A, Mut. 1B	Indhold: 1000 mg/kg	Indhold: 1 mg/kg Migr.: LOD ^c
Akrylonitril	SAN, ABS, ASA, NBR	Carc. 1B	Indhold: 1000 mg/kg	Indhold: - Migr.: LOD ^c
Akrylamid	PAM	Carc. 1B, Mut. 1B, Rep.2	Indhold: 1000 mg/kg <i>Migration: 0,02 mg/l^b</i>	Indhold: - Migr.: LOD ^c
Styren	PS, ABS, SBR, SEBS, SAN	Rep. 2 ^a	Indhold: 30.000 mg/kg (1000 mg/kg ^a) <i>Migration: 0,75 mg/l^b</i>	Indhold: - Migr.: -

a. IARC har i 2018 vurderet styren som 'Carc. Group 2A'. b. Der er ikke sat grænseværdier for migration i legetøjsdirektivet, men derimod er der sat ikke-harmoniserede grænseværdier i standarderne EN 71-9 til EN 71-11. c. LOD = 'Level of detection', dvs. migrationen må ikke være detekterbar. Detektionsgrænsen er 0,01 mg/kg fødevarer. Typisk anvendes standarderne i DS/EN 13130-serien omhandlende "Materialer og genstande i kontakt med fødevarer - Plastudgangsstoffer med restriktioner".

- betyder, at der ikke er sat en begrænsning for indholdet af akrylonitril og akrylamid i fødevarekontaktmaterialer eller for indhold og migration af styren i fødevarekontaktmaterialer.

Den Videnskabelige Komité for Sundheds- og Miljørisici (VKSM) har i 2010 vurderet, at der ikke bør være genotoksiske carcinogener tilstede i legetøj som tilsigtede tilsatte stoffer (SCHER, 2010). Reglerne i legetøjsbekendtgørelsen tillader indholdskoncentrationer i legetøjs tilgængelige dele op til klassificeringsgrænsen på 1000 mg/kg – hvilket er forholdsvis højt i sammenligning med fødevarekontaktmaterialelovgivningen (1 mg/kg).

Forbrugerorganisationen ANEC's forslag til begrænsning af de fem monomerer

Den europæiske forbrugerorganisation ANEC (European Association for the Coordination of Consumer Representation in Standardisation) har foreslået nedenstående grænseværdier for de fem monomerer (ANEC, 2018). Grænseværdierne foreslås udelukkende at være gældende for legetøj til børn under 3 år, og for legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden.

- 1 mg/kg for indholdet af vinylchlorid i legetøj af PVC
- 1 mg/kg for indholdet af 1,3 butadien i legetøj, når stoffet bliver brugt som monomer
- 1 mg/kg for indholdet af akrylonitril i legetøj, når stoffet bliver brugt som monomer
- 1 mg/kg for indholdet af akrylamid i legetøj, når stoffet bliver brugt som monomer
- Migrationsgrænseværdi på 0,077 mg/liter simulant for styren ved 3 timers ekstraktion af legetøj eller en tredjedel af denne værdi, hvis der anvendes ekstraktionsproceduren som beskrevet i EN 71-10 (hvor der anvendes ekstraktion i 1 time til vand).

En begrænsning af monomerer, der er genotoksiske carcinogener, kan i praksis betyde et forbud mod en lang række plast- og gummimaterialer i legetøj afhængig af udformningen af begrænsningen af monomererne. En evt. begrænsning via en meget lav grænseværdi for restmonomerer i plast- og gummimaterialer i legetøj vil have vidtrækkende konsekvenser. Miljøstyrelsen ønsker derfor med dette projekt at få mere viden om migrationen af relevante monomerer under forskellige forhold.

Formål og afgrænsning

Dette projekt har blandt andet haft til formål at undersøge, hvilke plast- og gummimaterialer der anvendes i legetøj. Hvor der er sammenfald mellem materialerne brugt til legetøj og de fem ovenstående monomerer, er migrationen af disse monomerer desuden blevet undersøgt fra plastmaterialer brugt i legetøj. Endelig har formålet med projektet også været at foretage en vurdering af, om en eventuel migration af monomerer fra legetøj kan udgøre en sundhedsmæssig risiko for børn, der leger med legetøjet. Formålet med projektet har således overordnet været at vurdere, om en evt. regulering af monomerer i legetøj vil være relevant.

Projektet afgrænses til at fokusere på plast- og gummimaterialer, der anvendes i legetøj til børn i alderen 0-3 år, samt legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden, idet ANEC's begrænsningsforslag for de fem monomerer omfatter denne gruppe af legetøj. Materialer i legetøj til større børn vil dog også være omfattet i nogen grad i projektet. Det blev besluttet, at der udelukkende fokuseres på nye legetøjsprodukter og ikke på 'ældre' legetøj (genbrugslegetøj).

Kortlægning af materialer anvendt i legetøj

Der blev foretaget en kortlægning af, hvilke typer af materialer (baseret på de fem ovenstående monomerer) der typisk bliver anvendt til legetøj. Kortlægningen blev udført ved at gennemføre en litteratursøgning, foretage søgning i en materialedatabase, samt tage kontakt til legetøjsbranchen i Danmark og i Europa via kontakt til den europæiske brancheorganisation TIE (Toys Industries of Europe).

Baseret på information fra kortlægningen (litteraturen og legetøjsindustrien) tyder det på, at langt de vigtigste materialer (som indeholder de relevante fem monomerer) i legetøj er ABS, PVC og PS. Dette gælder også for materialer i legetøj til børn i alderen 0-3 år, samt materialer i legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden. Herudover tyder det på, at TPE (termoplastiske elastomerer), herunder f.eks. SEBS, ser ud til at blive anvendt i et mindre omfang til dele af legetøj.

Kemiske analyser – indhold og migration af fire monomerer fra legetøjsmaterialer

Baseret på kortlægningen af materialer anvendt i legetøj blev det besluttet at fokusere på de fire monomerer vinylchlorid, butadien, akrylonitril og styren, som ifølge kortlægningen ser ud til at indgå i de hyppigst anvendte legetøjsmaterialer. Antallet af analyser af legetøj indeholdende de forskellige monomerer blev fordelt ud fra, hvilke materialer der oftest ser ud til at forekomme i legetøj. Det blev derfor besluttet at foretage kemiske analyser for indhold af restmonomerer i følgende legetøjsmaterialer:

- 10 produkter af ABS (analyseret for indhold af akrylonitril, butadien og styren)
- 11 produkter af PVC (analyseret for indhold af vinylchlorid)
- 5 produkter af PS (analyseret for indhold af styren)
- 2 produkter af SEBS (analyseret for indhold af styren)
- 2 produkter af SBC (analyseret for indhold af butadien og styren)

I alt blev 30 forskellige materialer analyseret (heraf bestod et legetøjsprodukt af to forskellige materialer). De 29 forskellige legetøjsprodukter stammede fra minimum 18 forskellige producenter/importører af legetøj. Ud af de i alt 30 forskellige legetøjsmaterialer, der blev analyseret for indhold af restmonomer, var 7 produkter indkøbt i Danmark eller via danske hjemmesider, og 4 produkter blev bestilt direkte fra Kina via webshop. De resterende legetøjsmaterialer blev modtaget fra europæiske producenter af legetøj, hvilket havde den fordel, at materialet var identificeret på forhånd.

Resultaterne fra indholdsanalyserne af de undersøgte 30 legetøjsmaterialer er angivet i TABEL 2 nedenfor sammen med resultaterne fra tilsvarende undersøgelser af legetøj identificeret i kortlægningen. For nogle monomerer blev der ikke identificeret resultater fra undersøgelser af legetøj eller kun fra få undersøgelser. Af denne årsag er resultater fra andre produkter (især fødevarekontaktmaterialer (FKM)) også angivet i tabellen. Der er i tabellen set bort fra data, som er mere end 10 år gamle.

TABEL 2. Indhold af restmonomer i forskellige materialer

Monomer	Materiale	Indhold målt i legetøj i dette projekt (mg/kg)	Andre målinger på legetøj (mg/kg)	Andre målinger i andre produkter (mg/kg)
Vinylchlorid	PVC	< 0,1	< 0,1	< 1 (råvare)
Akrylonitril	ABS	8 - 64	< 0,01 - 55	0,15 - 50 (FKM)
	ABS	0,23 - 1,55	< 0,01 - 5	0,06 - 1,7 (FKM)
Butadien	SBC	< 0,1 - 0,2	Ingen data	Ingen data
	SBS	Ikke analyseret	< 0,1	Ingen data
	ABS	595 - 1350	1,3 - 2600	Max. 3042 (FKM)
	PS	230 - 490	Max. 800	345 - 1000
Styren	SBC	< 0,2 - 8	Ingen data	Ingen data
	SEBS	< 0,2	< 0,05 - 1,1	Ingen data
	SBR/SBS	< 0,1	Ingen data	Ingen data

FKM = fødevarekontaktmaterialer

På baggrund af resultaterne af indholdsanalyserne for de fire udvalgte monomerer blev det besluttet at foretage nedenstående migrationsanalyser på to produkter af ABS og to produkter af PS med de højeste niveauer af hhv. akrylonitril, butadien og styren. Migrationsanalyser på de andre materialer blev bevidst fravalgt pga. det lave indhold af restmonomerer.

- Migration til 20 % ethanol ved 40 °C i 30 minutter ved omrøring – for at simulere legetøj anvendt i badevand tilsat olie

- Migration til kunstig sved ved 37 °C i 8 timer ved statisk migration – for at simulere børn, der render rundt med deres yndlingslegetøj en stor del af dagen
- Migration til kunstigt spyt ved 37 °C i 3 timer ved omrøring – for at simulere et barn, der sutter på legetøjet
- Migration til vand ved 37 °C i 3 timer ved statisk migration
- Migration til mavesyre (sur væske i form af HCl) justeret til pH mellem 1,0 og 1,5 ved 37 °C i 2 timer – for at simulere legetøj, der sluges og ender i maven

Disse fem migrationsanalyser blev udført for begge ABS-legetøjsmaterialer og begge PS-legetøjsmaterialer. Resultatet var, at der ikke blev identificeret migration af nogen af monomererne (akrylonitril, butadien og styren) til hverken kunstig sved, 20% ethanol, kunstigt spyt, demineraliseret vand eller mavesyre fra hverken ABS eller PS i nogen af de i alt fire undersøgte legetøjsmaterialer. Detektionsgrænsen ved de gennemførte migrationsanalyser var 0,01 mg/liter migrationsvæske (svarende til 10 µg/liter) for akrylonitril og butadien og 0,02 mg/liter migrationsvæske (svarende til 20 µg/liter) for styren.

Kemiske analyser af genanvendt materiale (industrispild)

Det blev besluttet at undersøge om evt. indhold og migration af restmonomerer fra genanvendt materiale kan forventes at ligge på nogenlunde samme niveau som nyvare. Der blev derfor foretaget tilsvarende indholds- og migrationsanalyser på genanvendt plast af ABS og PS. Det genanvendte materiale, der blev analyseret, er den 'reneste' form for genanvendt plast – nemlig industrispild (dels fra legetøjsproduktion og dels fra produktion af fødevarekontaktmaterialer). Med 'ren' tænkes her udelukkende på plasttype, dvs. at industrispild af ABS kan forventes at bestå af 100 % ABS.

Indholdet af de forskellige restmonomerer i det analyserede genanvendte plast lå på nogenlunde samme niveau, som analyser foretaget i dette og i andre projekter. Ved migrationsanalyserne af det genanvendte plast forekom der på lige fod med analyserne af legetøjsmaterialet af virgin plast ikke nogen migration over detektionsgrænsen for nogen af monomererne. De undersøgte genanvendte materialer (i form af industrispild) af ABS og PS ser derfor ikke ud til at indeholde eller afgive højere koncentrationer af monomerer end det undersøgte virgine (nyvare) ABS og PS-materiale til legetøj.

Diskussion

En væsentlig konklusion i dette projekt er, at der ikke er målt en migration af nogen af de undersøgte monomerer (akrylonitril, butadien og styren) over detektionsgrænsen på 10 µg/liter migrationsvæske (svarende til 0,01 mg/liter) i hverken de to undersøgte ABS-legetøjsmaterialer eller de to undersøgte PS-legetøjsmaterialer ved nogen af de fem udførte migrationsanalyser, herunder migration til mavesyre simulant.

Detektionsgrænsen for migration til mavesyre har været anvendt som et udtryk for den maksimale mængde monomer, der hypotetisk vil blive frigivet i maven, hvis et barn sluger en lille flig af et legetøjsmateriale. Der er her tale om en hypotetisk mængde frigivet monomer, idet detektionsgrænsen har været anvendt som et niveau for migrationen, selvom det er uvist, om der reelt er en migration. Denne eksponeringsberegning af indtag af legetøj viste, at migrationen (eller indholdet i de situationer, hvor migration til mavesyre ikke blev analyseret) af restmonomerer fra de undersøgte legetøjsmaterialer ikke vil udgøre en sundhedsmæssig risiko for nogen af de undersøgte monomerer eller nogen af de undersøgte legetøjsmaterialer (ABS, PS, PVC, SEBS og SBC).

Hvad angår vurdering af risikoen ved oral eksponering, når små børn har legetøjet i munden (dvs. sutter på legetøjet uden at indtage legetøjsmateriale), blev der her estimeret en 'acceptabel' migration fra legetøjsmateriale. Med 'acceptabel' migration menes den migration, der med baggrund i de sundhedsmæssige acceptable niveauer (de såkaldte DMEL-værdier (Derived

Minimum Effect Level) for de enkelte monomerer) kan antages at udgøre en minimal sundhedsmæssig effekt for børn. Detektionsgrænsen for migrationsanalyserne for både butadien og styren er en del lavere end den estimerede 'acceptable' migration fra legetøjsmaterialer for disse to monomerer. Disse to monomerer anses derfor ikke for at udgøre en risiko for børn, der leger med legetøjsmaterialer baseret på disse monomerer.

For akrylonitril er den anvendte detektionsgrænse ved migrationsanalyserne imidlertid for høj til at kunne udtale sig om en evt. risiko. Der skal således en lavere detektionsgrænse til ved migrationsanalyserne for at kunne demonstrere, om der er tale om en risiko. Der er imidlertid anvendt samme detektionsgrænse som for migration af akrylonitril fra fødevarekontaktmaterialer, hvilket kan indikere, at det p.t. ikke er muligt at opnå en lavere detektionsgrænse, med mindre der foretages metodeudvikling eller anvendes ikke-standardiserede analysemetoder. Det skal imidlertid påpeges, at der er uenighed omkring tilgangen til estimering af DMEL-værdien, hvorfor det er nødvendigt med en opdateret vurdering af DMEL-værdien for børn. Denne vurdering har været uden for dette projekts formål.

Refleksioner over ANEC's begrænsningsforslag

Analyserne udført i dette projekt samt resultater identificeret i kortlægningen viser, at legetøjsmaterialer i PVC har et indhold af vinylchlorid under den foreslåede indholdsgrænseværdi for vinylchlorid på 1 mg/kg. Tilsvarende ser det heller ikke ud til, at migration af monomeren styren fra relevante legetøjsmaterialer som ABS, PS, SEBS og SBC vil ligge over den foreslåede grænseværdi for migration af styren på 0,077 mg/liter. For butadien ser det ud til, at den foreslåede indholdsgrænseværdi på 1 mg/kg kan overholdes for størstedelen af det undersøgte legetøj, men nogle analyseresultater fra både dette og tidligere undersøgelser viser, at nogle produkter har et indhold over denne værdi (set værdier på op til 5 mg/kg). Akrylamid har ikke været undersøgt i dette projekt.

For akrylonitril gælder imidlertid, at den foreslåede indholdsgrænseværdi af ANEC på 1 mg/kg ikke vil kunne overholdes for ABS-materialer. Alle de 10 undersøgte ABS-produkter i dette projekt havde et indhold af akrylonitril over denne værdi, og data fra litteraturen indikerer også, at indholdet af akrylonitril typisk ligger over denne foreslåede grænseværdi. I praksis kan en fastsættelse af denne foreslåede grænseværdi reelt betyde et forbud mod brug af ABS som materiale til legetøj til børn under 3 år eller til legetøj beregnet til at blive puttet i munden. ABS er et materiale, der har en bred anvendelse og især til legetøj til børn under 3 år, hvilket til dels skyldes dets mekaniske fysiske egenskaber. Derfor vil et forbud mod brug af ABS have vidtrækkende økonomiske konsekvenser og vil berøre hele legetøjsbranchen bredt, idet der ville skulle udvikles legetøjsprodukter i helt andre materialer. Det skal bemærkes, at der ikke for fødevarekontaktmaterialer er sat en tilsvarende grænseværdi for indhold af akrylonitril, men kun en grænseværdi for migration af monomeren svarende til detektionsgrænsen, der er anvendt i dette projekt. Migrationsanalyserne udført i dette projekt samt tidligere udførte migrationsanalyser for akrylonitril i legetøjsmaterialer af ABS viser, at der ikke forekommer en migration af akrylonitril fra legetøjsmateriale af ABS over denne fastsatte migrationsgrænseværdi for fødevarekontaktmaterialer.

Det skal imidlertid bemærkes, at disse foreslåede indholdsgrænseværdier på 1 mg/kg for fire af monomererne er baseret på en antagelse om, at hele den mængde restmonomer, der er indeholdt i 8 mg legetøjsmateriale, som sluges, vil blive frigivet i kroppen. Migrationsanalyserne udført i dette projekt viser, at det ikke vil være tilfældet, idet der ikke er målt en migration over detektionsgrænsen ved migrationsanalyser til mavesyre.

Summary and conclusions

Survey of migration of selected monomers from toy materials

When plastic is produced a polymerisation process occurs where monomers, i.e. the "building blocks" or the basic substance of the plastic, are linked together. However, a residue of monomers will always be present in the plastic as all substances will not have completed the reaction in the polymerisation process. This concentration of residual monomers is generally low and depends on the process conditions of the production of the plastic raw material. Typical concentrations of residual monomers are between 0 and 2 % according to Hansen et al. (2018).

Some of these monomers are hazardous to health. For instance, some monomers are classified as carcinogenic. Therefore, there is a natural wish to limit the content and/or the release of these residual carcinogenic monomers in the plastic materials which might be found in toys. This applies especially to the substances which are genotoxic carcinogens where no threshold for carcinogenic effects exists.

The five carcinogenic monomers

In the EU Expert Group on Toy Safety 'sub group chemicals', the below five monomers have been identified as particularly problematic as they are regarded as carcinogenic and all are found in materials used for toys. The classification of the individual monomers as well as the existing limit values for these substances in legislation for both toys and food contact materials are presented in Table 1 below.

Table 1. The five relevant carcinogenic monomers

Monomer	Present for instance in the following materials	Classification according to CLP	Restriction in toys (EU Directive 2009/48) <i>EN 71-9 to EN 71-11^b</i>	Restriction in food contact materials (EU Regulation 10/2011)
Vinyl chloride	PVC	Carc. 1A	Content: 1000 mg/kg	Content: 1 mg/kg Migration: LOD ^c
1,3-butadiene	ABS, SBR, SBS, NBR	Carc 1A, Mut. 1B	Content: 1000 mg/kg	Content: 1 mg/kg Migration: LOD ^c
Acrylonitrile	SAN, ABS, ASA, NBR	Carc. 1B	Content: 1000 mg/kg	Content: - Migration: LOD ^c
Acrylamide	PAM	Carc. 1B, Mut. 1B, Rep.2	Content: 1000 mg/kg <i>Migration: 0.02 mg/l^b</i>	Content: - Migration: LOD ^c
Styrene	PS, ABS, SBR, SEBS, SAN	Rep. 2^a	Content: 30,000 mg/kg (1000 mg/kg ^a) <i>Migration: 0.75 mg/l^b</i>	Content: - Migration: -

a. In 2018, IARC has assessed styrene as 'Carc. Group 2A'.

b. No limit values for migration have been set in the toys directive. On the other hand, limit values in the standards EN 71-9 to EN 71-11 have been set, but these are not harmonised.

c. LOD = 'Level of detection', i.e. a detectable migration is not allowed. The detection limit is 0.01 mg/kg food. The standards in the EN 13130 series regarding "Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics substances subject to limitation" are typically used.

- means that no limitation has been set for the content of acrylonitrile and acrylamide in food contact materials or for content and migration of styrene in food contact materials.

In 2010, the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHEER) has assessed that no genotoxic carcinogens ought to be present in toys as intentionally added substances (SCHER 2010). The EU Directive on Toys allows content concentrations in the accessible parts up to the classification limit of 1000 mg/kg – which is relatively high in comparison with the food contact material legislation (1 mg/kg).

The consumer organisation ANEC's proposal for restriction of the five monomers

The European consumer organisation ANEC (European Association for the Coordination of Consumer Representation in Standardisation) has proposed the below limit values for the five monomers (ANEC, 2018). The limit values are solely proposed to be valid for toys intended for use by children below 3 years and for toys which are intended to be placed in the mouth.

- 1 mg/kg for the content of vinyl chloride in PVC toys
- 1 mg/kg for the content of 1,3 butadiene in toys when the substance is used as a monomer
- 1 mg/kg for the content of acrylonitrile in toys when the substance is used as a monomer
- 1 mg/kg for the content of acrylamide in toys when the substance is used as a monomer
- Migration limit value of 0.077 mg/l simulant for styrene following 3 hours extraction or a third of this value if the extraction procedure as described in EN 71-10 is used (where extraction for 1 hour is used).

A restriction of monomers which are genotoxic carcinogens can in practice mean a ban on several plastic and rubber materials in toys dependent on the wording of the restriction of the monomers. A possible restriction through a very low limit value for residual monomers in plastic and rubber materials in toys will have extensive consequences. Therefore, with this project, the Danish Environmental Protection Agency wants to gain more knowledge on the migration of relevant monomers under different conditions.

Purpose and scope

Among other things, this project has had the purpose to examine which plastic and rubber materials that are used in toys. The migration of the five above monomers from plastic materials used in toys has been examined when there is a convergence between the materials used for toys and these monomers. Finally, the purpose with this project has also been to assess whether a possible migration of monomers from toys can constitute a health risk for children playing with the toy. Overall, the purpose of this project has thus been to assess if a possible regulation of monomers in toys might be relevant.

The project is limited to focus on plastic and rubber materials which are used in toys intended for children at the age of 0-3 years as well as toys which are intended to be placed in the mouth as ANEC's proposal for restriction for the five monomers includes this group of toys. However, materials in toys for older children might also be included to some extent in this project. It was decided that focus was solely to be on new toy products and not on "older" toys (re-usable toys).

Survey of materials used in toys

A survey of which types of materials (based on the five above monomers) that are typically used for toys was made. The survey was carried out through a literature search, a search in a material database as well as through contact to the toy sector in Denmark and in Europe via contact to the TIE 'Toys Industries of Europe'.

Based on information from the survey (the literature and the toy industry), it seems that far the most important materials (which contain the relevant five monomers) in toys are ABS, PVC and PS. This also applies for materials in toys intended for children at the age of 0-3 years as well as materials in toys which are intended to be placed in the mouth. Furthermore, it is indicated that TPE (thermoplastic elastomers), including for instance SEBS, seem to be used to a small extent in parts of toys.

Chemical analyses – content and migrations of four monomers from toy materials

Based on the survey of materials used in toys, it was decided to focus on the four monomers vinyl chloride, butadiene, acrylonitrile and styrene which according to the survey seem to be used for the production of the most frequently used toy materials. The number of analyses of toy materials containing the different monomers was distributed based on an estimate of which materials that most often seem to be used for toys. Therefore, it was decided to make chemical analyses for content of residual monomers in the following toy materials:

- 10 products of ABS (analysed for content of acrylonitrile, butadiene and styrene)
- 11 products of PVC (analysed for content of vinyl chloride)
- 5 products of PS (analysed for content of styrene)
- 2 products of SEBS (analysed for content of styrene)
- 2 products of SBC (analysed for content of butadiene and styrene)

In total, 30 different materials were analysed (of these, one toy product consisted of two different materials). The 29 different toy products came from minimum 18 different producers/importers of toys. Out of the in total 30 different toy materials which were analysed for content of residual monomers, 7 products were purchased in Denmark or at Danish websites and 4 products were ordered directly from China via a webshop. The remaining toy materials were received from European producers of toys. This procedure had the advantage that the material was identified in advance.

The results from the content analyses of the examined 30 toy materials are stated in Table 2 below together with the results from corresponding surveys of toys identified in literature. For some monomers, no results were identified from surveys of toys or only from a few surveys. For that reason, results from other products (especially food contact materials (FCM)) are also presented in the table. Data which are more than 10 years old are not included in the table.

Table 2. Content of residual monomers in different materials

Monomer	Material	Content measured in toys in this project (mg/kg)	Other measurements in toys (mg/kg)	Other measurements in other products (mg/kg)
Vinyl chloride	PVC	< 0.1	< 0.1	< 1 (raw material)
Acrylonitrile	ABS	8 - 64	< 0.01 - 55	0.15 - 50 (FCM)
	ABS	0.23 - 1.55	< 0.01 - 5	0.06 - 1.7 (FCM)
Butadiene	SBC	< 0.1 - 0.2	No data	No data
	SBS	Not analysed	< 0.1	No data
	ABS	595 - 1350	1.3 - 2600	Max. 3042 (FCM)
	PS	230 - 490	Max. 800	345 - 1000
Styrene	SBC	< 0.2 - 8	No data	No data
	SEBS	< 0.2	< 0.05 - 1.1	No data
	SBR/SBS	< 0.1	No data	No data

FCM = food contact materials

Based on the results of the content analyses for the four selected monomers, it was decided to perform the below migration analyses on two products of ABS and two products of PS with the highest levels of acrylonitrile, butadiene and styrene respectively. The migration analyses of the other materials were intentionally deselected due to the low content of residue monomers.

- Migration to 20 % ethanol at 40 °C for 30 minutes at stirring – to simulate toys used in bath water added oil
- Migration to artificial sweat at 37 °C for 8 hours at static migration – to simulate children holding their favourite toys for a large part of the day

- Migration to artificial saliva at 37 °C for 3 hours at stirring – to simulate a child placing the toy in the mouth (sucking on the toy without swallowing the toy material)
- Migration to water at 37 °C for 3 hours at static migration
- Migration to stomach acid (acidic liquid in the form of HCl) adjusted to a pH between 1.0 and 1.5 at 37 °C for 2 hours – to simulate toys which are swallowed and end in the stomach

These five migration analyses were performed for both ABS toy materials and both PS toy materials. The result was that no migration from any of the monomers (acrylonitrile, butadiene and styrene) were identified, either to artificial sweat, 20 % ethanol, artificial saliva, demineralised water or stomach acid from either ABS or PS in any of the in total four examined toy materials. The detection limit of the migration analyses was 0.01 mg/l migration liquid (corresponding to 10 µg/l) for acrylonitrile and butadiene and 0.02 mg/l migration liquid (corresponding to 20 µg/l) for styrene.

Chemical analyses of recycled material (industrial waste)

It was decided to examine if a possible content and migration of residual monomers from recycled material can be expected to be at the approximately same level as for a new toy product. Therefore, corresponding content and migration analyses were made on recycled plastic of ABS and PS. The recycled material which was analysed is the 'purest' kind of recycled plastic – namely industrial waste (partly from toy production and partly from production of food contact materials). Here, 'pure' solely corresponds to the plastic type, i.e. that industrial waste of ABS can be expected to consist of 100 % ABS.

The content of the different residual monomers in the analysed recycled plastic was at approximately the same level as the analyses carried out in this project and in other projects on new toy materials. At the migration analyses of the recycled plastic, no migration above the detection limit for any of the monomers was identified just like for the analyses of the toy material of virgin plastic. Therefore, the examined recycled materials (in the form of industrial waste) of ABS and PS do not seem to contain or release higher concentrations of monomers than the examined virgin (new product) ABS and PS material for toys.

Discussion

A significant conclusion in this project is that no migration of any of the examined monomers (acrylonitrile, butadiene and styrene) was measured above the detection limit of 10 µg/l migration liquid (corresponding to 0.01 mg/l) in either the two examined ABS toy materials or in the two PS toy materials at any of the five performed migration analyses, including migration to stomach acid simulant.

The detection limit for migration to stomach acid has been used as an expression of the maximum amount of monomer which might hypothetically be released in the stomach if a child swallows a little piece of toy material. This is a hypothetical amount of released monomer as the detection limit has been used as the level of migration even though it is unknown whether a migration actually occurs. This exposure calculation of intake of toy material showed that the migration (or the content in the situations where migration to stomach acid was not analysed) of residual monomers from the examined toy materials will not constitute a health risk for any of the examined monomers or any of the examined toy materials (ABS, PS, PVC, SEBS and SBC).

Regarding the assessment of the risk by oral exposure when small children have the toy in their mouth (i.e. sucking on the toy without swallowing the toy material), an 'acceptable' migration from the toy material was estimated. 'Acceptable' migration means the migration which based on the acceptable levels as to health (the so-called DMEL values (Derived Minimum Effect Level) for the individual monomers can be assumed to constitute a minimum health effect for children. The detection limit for the migration analyses for both butadiene and styrene is

somewhat lower than the estimated 'acceptable' migration from toy materials for these two monomers. Therefore, these two monomers are not considered to constitute a risk for children who play with toy materials based on these monomers.

For acrylonitrile, the used detection limit at the migration analyses is, however, too high to be able to give an opinion of a possible risk. Thus, a lower detection limit at migration analyses is needed in order to be able to determine whether a possible risk occurs. However, the same detection limit has been used for migration of acrylonitrile from food contact materials which might indicate that at present it is not possible to reach a lower detection limit unless the method for analyses is further developed or non-standardised analysis methods are used. It must, however, be emphasised that there is a disagreement about the approach for estimating the DMEL value for which reason it is necessary with an updated assessment of the DMEL value for children. This assessment has been outside the scope of this project.

Reflections on ANEC's proposal for restrictions

The analyses performed in this project as well as results identified in the survey show that toy materials in PVC have a content of vinyl chloride below the suggested content limit value for vinyl chloride of 1 mg/kg. Similarly, it seems that migration of the monomer styrene from relevant toy materials like ABS, PS, SEBS and SBC will not be above the suggested limit value for migration of styrene of 0.077 mg/l. For butadiene, it seems that the suggested content limit value of 1 mg/kg can be met for the major part of the examined toys, but some analysis results from both this and earlier surveys show that some products have a content above this value (values up to 5 mg/kg have been identified). Acrylamide has not been examined in this project.

However, for acrylonitrile it applies that the content limit value proposed by ANEC of 1 mg/kg cannot be complied with for ABS materials. All the 10 examined ABS products in this project had a content of acrylonitrile above this value and data from literature also indicate that the content of acrylonitrile typically is above the proposed limit value. In practice, an implementation of this proposed limit value might actually mean a ban on the use of ABS as a material in toys intended for children below 3 years or for toys intended to be placed in the mouth. ABS is a material which is widely used and especially for toys for children below 3 years which is partly due to its mechanical physical properties. Therefore, a ban on the use of ABS will have extensive economic consequences and affect the whole toy sector widely as new toy products must be developed in different materials. It must be noted that for food contact materials, no corresponding limit value for content of acrylonitrile is set, but only a limit value for migration of the monomer corresponding to the detection limit which is used in this project. The migration analyses performed in this project as well as earlier performed migration analyses for acrylonitrile in toy materials of ABS show that there is no migration of acrylonitrile from toy materials of ABS above this set migration limit value for food contact materials.

However, it must be noted that these proposed content limit values of 1 mg/kg for four of the monomers are based on the assumption that the entire amount of residual monomer in 8 mg toy material which is swallowed will be released in the body. The migration analyses performed in this project show that this is not the case as no migration above the detection limit at migration analyses to stomach acid has been measured.

Forkortelser

Liste over forkortelser anvendt i rapporten

ABS	Akrylonitril butadien styren
ANEC	European Association for the Coordination of Consumer Representation in Standardisation
ASA	Akrylonitril styren akrylat
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung (German Federal Institute for Risk Assessment)
CA	Cellulose Acetat
CAB	Cellulose Acetat Butyrat
CAP	Cellulose Acetat Propionat
CMR	Kræftfremkaldende (carcinogen), mutagen eller reproduktionsskadende
EVA	Ethylen Vinyl Acetat Copolymer
EPS	Ekspanderet polystyren
HDPE	High Density Polyethylene
HMWPE	High Molecular Weight Polyethylene
IARC	International Agency for Research on Cancer
LDPE	Low Density Polyethylene
LEG	Den danske brancheforening for legetøj
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
LMDPE	Linear Medium Density Polyethylene
MABS	Methyl Methakrylat / ABS
MDPE	Medium Density Polyethylene
MIPS	Medium Impact Polystyrene
MMBS	Methyl Methakrylat Butadien Styren
mMDPE	Metallocen Medium Density Polyethylene
NBR	Akrylonitril Butadien Rubber
OBC	Olefin Block Copolymer
PAM	Polyakrylamid
PEHD	Polyethylene High Density
PELD	Polyethylene Low Density
PBR, Low Cis	Low Cis Polybutadien Rubber
PBS	Polybutylen Succinat
PC	Polycarbonat
PETG	Polyethylen Terephthalat Glycol Comonomer
PLA	Polylactic Acid
PMMA	Polymethylmethakrylat
Polyester, TP	Thermoplastic Polyester
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylene
PP+EPDM	PP+Ethylen Propylen Dien Rubber
PS (GPPS)	Polystyren (General Purpose Polystyrene)
PS (HIPS)	Polystyren (High Impact Polystyrene)
PS (MIPS)	Polystyren (Medium Impact Polystyrene)
PUR	Polyurethan
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid

SAN	Styren Akrylonitril Copolymer
SBC	Styren Butadien Block Copolymer
SBR	Styren Butadien Rubber (er det samme som SBS)
SBS	Styren Butadien Styren Block Copolymer
SCHEER	Scientific Committee on Health and Environmental and Emerging Risks (VKSM på dansk), tidligere kaldet SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks)
SCCS	Scientific Committee on Consumer Safety (VKF på dansk)
SEBS	Styren Ethylen Butylen Styren Block Copolymer
SML	Specific Migration Limit (specifik migrationsgrænseværdi) anvendt i EU Forordning nr. 10/2011 om plastmaterialer bestemt til kontakt med fødevarer
SMMA	Styren Methyl Methakrylat Akryl
TDI	Tolerable Daily Intake (acceptabelt dagligt indtag)
TIE	Toy Industries of Europe (den europæiske brancheforening for legetøj)
TP	Termoplast (uspecificeret)
TPE	Termoplastisk Elastomer, kan være baseret på f.eks. SEBS, SBS, SBC
TPO (POE)	Termoplastisk Polyolefin Elastomer
TPS+PP	Thermoplastic Starch + PP
TPU	Termoplastisk Polyurethan Elastomer
VKF	Den Videnskabelige Komité for Forbrugersikkerhed (SCCS på engelsk)
VKSM	Den Videnskabelige Komité for Sundheds- og Miljørisici (SCHEER på engelsk)
XPS	Ekstruderet polystyren

1. Indledning

Når plast produceres, sker der en polymeriseringsproces, hvor monomerer, dvs. 'byggestene' eller udgangsstoffet for plasten, kædes sammen. Der vil dog i plast altid være en restkoncentration af monomerer tilbage i plasten, idet ikke alle stoffer vil reagere fuldstændigt i polymeriseringsprocessen. Denne koncentration af restmonomerer er generelt lav og er forskellig afhængig af procesbetingelserne for fremstillingen af plastråvaren. Typiske koncentrationer af restmonomerer er ifølge Hansen et al. (2013) mellem 0 og 2 %.

Nogle af disse monomerer har sundhedsskadelige effekter. F.eks. er vinylchlorid (monomeren i PVC) og 1,3-butadien (monomer i ABS) klassificeret som kræftfremkaldende Carc. 1A. Der er derfor et naturligt ønske om at begrænse indholdet og/eller afgivelsen af disse og andre kræftfremkaldende restmonomerer i plast, som kan forefindes i legetøj. Det gælder særligt de stoffer, der er genotoksiske carcinogener og dermed ikke har nogen nedre grænse for kræftfremkaldende effekter.

1.1 Baggrund

Den Videnskabelige Komité for Sundheds- og Miljørisici (VKSM) har i 2010 vurderet, at der ikke bør være genotoksiske carcinogener tilstede i legetøj, som tilsigtede tilsatte stoffer (SCHER, 2010). Rester af visse monomerer fra visse plasttyper er eksempler på genotoksiske carcinogener. I EU forordning nr. 10/2011 om plastmaterialer og -genstande til kontakt med fødevarer anvendes begrebet "utilsigtet tilført stof" og defineres bl.a. som en urenhed i de anvendte stoffer eller et reaktionsmellemprodukt. Monomerer, der er udgangspunkt for reaktionen af plastpolymerer hører således ikke under definitionen af "utilsigtet tilsat". Der er ingen tvivl om, at monomerer bevidst anvendes, da de danner udgangsmaterialet for plastpolymerer, men der er tale om en gråzone i forhold til om resterne af ikke-reageret monomer anses som værende 'tilsigtet tilsat' i polymermaterialer.

En begrænsning af monomerer, der er genotoksiske carcinogener, vil i praksis betyde et forbud mod en lang række plast- og gummimaterialer i legetøj afhængig af udformningen af begrænsningen af monomererne. En evt. begrænsning via en meget lav grænseværdi for restmonomerer i plast- og gummimaterialer i legetøj vil have vidtrækkende konsekvenser. Miljøstyrelsen ønsker derfor med dette projekt at få mere viden om migrationen af relevante monomerer under forskellige forhold.

I EU's ekspertgruppe for sikkerhed for legetøj ('EU Expert Group on Toy Safety') undergruppen 'Kemikalier' ('sub group chemicals') er følgende monomerer blevet identificeret som særligt problematiske:

- Vinylchlorid, der findes i PVC.
- 1,3-butadien, der findes i bl.a. akrylonitril-butadien-styren (ABS), styren-butadien rubber (SBR/SBS) og andre syntetiske gummimaterialer som akrylonitril-butadien (NBR).
- Akrylonitril, der findes i styren-akrylonitril (SAN), akrylonitril-butadien-styren (ABS), akrylonitril-styren-akrylat (ASA), og andre syntetiske gummimaterialer som akrylonitril-butadien (NBR).
- Akrylamid, der findes i polyakrylamid (PAM).
- Styren, der findes i bl.a. polystyren (PS), akrylonitril-butadien-styren (ABS), styren-butadien rubber (SBR), styren-ethylen-butylen-styren gummi (SEBS), styren butadien block co-polymer (SBC), styren-akrylonitril resin (SAN) og umættede polyestere.

ANEC¹, der er en europæisk forbrugerorganisation, har med baggrund i disse monomerers toksiske egenskaber og vurderingen fra VKSM (SCHER, 2010) udarbejdet et forslag til grænseværdier for ovenstående fem monomerer i plast eller som migration fra plast i legetøj. Detaljerne i forslaget er beskrevet nærmere i kapitel "3 Lovgivning".

Der er således en igangværende diskussion i europæisk regi vedrørende fastsættelse af eventuelle grænseværdier for disse fem restmonomerer enten i plast eller som migration fra plast.

1.2 Formål

Dette projekt har først og fremmest til formål at undersøge, hvilke plast- og gummimaterialer der anvendes i legetøj. Hvor der er sammenfald mellem materialerne brugt til legetøj og de ovenstående kræftfremkaldende monomerer, har projektet desuden til formål at undersøge, ved hvilke forhold de identificerede relevante kræftfremkaldende monomerer migrerer fra plastmaterialer brugt i legetøj. Undersøgelsen vil have fokus på de mest anvendte plasttyper i legetøj, og formålet er desuden at identificere migrationen af monomererne under forskellige forhold. Endelig er formålet med projektet også at foretage en vurdering af om en eventuel migration af monomerer fra legetøj udgør en sundhedsmæssig risiko for børn, der leger med legetøjet.

Formålet med projektet er således overordnet at vurdere, om en evt. regulering af monomerer i legetøj vil være relevant.

1.3 Afgrænsning

ANEC har foreslået begrænsning af monomerer i legetøj indsat i Tillæg C i legetøjsbekendtgørelsen, som er en liste over "*specifikke grænseværdier for kemikalier anvendt i legetøj, der er beregnet til anvendelse af børn på under 36 måneder, eller i andet legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden*".

Der fokuseres derfor i dette projekt på plast- og gummimaterialer, der anvendes i legetøj til børn i alderen 0-3 år, samt legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden. Materialer i legetøj til større børn vil dog også være omfattet i nogen grad i projektet.

I forhold til eksponeringssituationen er det vigtigt at skelne mellem eksponeringen af børn i alderen 0-3 år, som har en tendens til at putte legetøj i munden (dvs. både oral og dermal eksponering), og større børn, hvor den primære eksponering for monomerer vil være dermal eksponering, når de holder legetøj i hånden. Eksponering via indånding er ikke undersøgt i dette projekt, men antages at være neglignel, idet denne eksponering vil blive væsentlig fortyndet via den omkringliggende luft.

Det blev besluttet, at der udelukkende fokuseres på nye legetøjsprodukter og ikke på 'ældre' legetøj (genbrugslegetøj). Genbrugslegetøj kunne give information om f.eks. ændret migration i ældet legetøj, men da det er usikkert om f.eks. en større migration fra ældre legetøj skyldes ældning af materialet eller om restmonomerindholdet var højere for år tilbage, da legetøjet blev produceret, blev det besluttet udelukkende at vurdere nye legetøjsprodukter. Der ville kunne foretages ældningstest på nyt legetøj, men ældningstest tager for lang tid i forhold til den afsatte tidsramme i dette projekt og har således ikke været omfattet af projektet.

¹ European Association for the Coordination of Consumer Representation in Standardisation

2. Kræftfremkaldende monomerer

I dette kapitel beskrives, hvilke monomerer kan findes i legetøj og er kræftfremkaldende. Beskrivelsen er primært baseret på den vurdering, som det tyske statslige institut for risikovurdering, BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung), har foretaget på CMR-stoffer (kræftfremkaldende, mutagene eller reproduktionsskadende stoffer) – herunder således også kræftfremkaldende stoffer (Lenzner et al., 2018).

2.1 CMR-stoffer i legetøj

BfR har foretaget en gennemgang af, hvilke monomerer der har en harmoniseret klassificering som CMR, og som kan forekomme i legetøj. Denne gennemgang har taget udgangspunkt i Bilag I fra EU Forordning nr. 10/2011 om plastmaterialer og -genstande bestemt til kontakt med fødevarer. Bilag I er en "EU-liste over godkendte monomerer, andre udgangsstoffer, makromolekyler fremstillet ved mikrobiel fermentering, additiver og polymerisationshjelpestoffer". Disse stoffer har individuelt været vurderet af EFSA (European Food Safety Authority), inden de er blevet godkendt og optaget på Bilag I. BfR har herefter gennemgået monomerernes harmoniserede klassificering og deres brug i produktionen af legetøj.

Resultatet er en liste over 20 relevante stoffer (monomerer) klassificeret som CMR, og som anses for relevante for legetøj, dvs. der eksisterer legetøj, som er fremstillet i plast/gummi-materiale med den angivne monomer som udgangstof. Deres resultater er gengivet i TABEL 3 nedenfor og er identisk med "Table 1" i Lenzner et al. (2018) bortset fra, at der nedenfor er tilføjet de relevante plast/gummi-materialer for de relevante monomerer i dette projekt, og at der er kommet en ny vurdering fra IARC omkring styren. IARC har i april 2018 foretaget en revurdering af styren og klassificerer nu styren som '*Gruppe 2A Sandsynligvis kræftfremkaldende for mennesker*', hvilket på sigt kan betyde en klassificering ifølge CLP som Carc. 1B (IARC, 2018).

Som det også er vist i TABEL 3, eksisterer der allerede en migrationsgrænseværdi i legetøjsdirektivet for bisphenol A og phenol, og migrationsgrænseværdier for formaldehyd er under optagelse til Tillæg C i legetøjsbekendtgørelsen. Derudover er der fastsat ikke-harmoniserede grænseværdier i EN71-9 og EN71-11 for akrylamid og styren. For de resterende stoffer er der fastsat specifikke migrationsgrænser for fødevarekontaktmaterialer.

Den Videnskabelige Komité for Sundheds- og Miljørisici (VKSM) har vurderet, at der ikke bør være genotoksiske carcinogener tilstede i legetøj som tilsigtede tilsatte stoffer, dvs. stoffer klassificeret som kræftfremkaldende og skadende for arveanlæg (SCHER, 2010). Her tillader reglerne i legetøjsbekendtgørelsen (se kapitel 3.1 "Legetøjsbekendtgørelsen") værdier på 0,1% (eller 1000 ppm) – hvilket er forholdsvis højt i sammenligning med fødevarekontaktmaterialelovgivningen (1 ppm), og i betragtning af at der er tale om genotoksiske carcinogener, der ikke har nogen nedre grænse for effekter.

TABEL 3. Monomerer med CMR-egenskaber, der anvendes i legetøj (Kilde: Lenzner et al., 2018). De fem monomerer markeret med fed er de monomerer, som defineres som de relevante kræftfremkaldende monomerer i dette projekt.

CAS Nr.	Kemisk navn	Materiale (eksempler)	EU Forordning 10/2011 (Plastmaterialer bestemt til kontakt med fødevarer)		EU Forordning 1272/2008 (CLP)	Legetøjsdirektivet 2009/48/EC eller EN 71-9 til EN 71-11	
			SML ^a (migration) (mg/kg fødevarer)	Andre begrænsninger (indhold) (mg/kg produkt)	Klassificering	Indholdsgrense (mg/kg)	Migrationsgrense (mg/liter)
80-05-7	Bisphenol A		0.6		Rep. 1B	3000	0.1 (0.04 ^e)
108-95-2	Phenol		3		Mut. 2	10.000 (10 ^d)	15 (5 ^e)
50-00-0	Formaldehyd		15		Carc. 1B, Skin Sens. 1	1000 (500 ^d)	1,5 (som monomer)
75-01-4	Vinylchlorid	PVC	Ikke detekterbar	1	Carc. 1A	1000	
106-99-0	1,3-Butadiene	ABS, SBR, NBR, SBS	Ikke detekterbar	1	Carc 1A, Mut. 1B	1000	
75-21-8	Ethylenoxid		Ikke detekterbar	1	Carc 1A, Mut. 1B	1000	
75-56-9	Propylenoxid		Ikke detekterbar	1	Carc 1A, Mut. 1B	1000	
78-79-5	2-Methyl-1,3-butadien		Ikke detekterbar	1	Carc 1A, Mut. 2	1000	
106-89-8	Epichlorhydrin		Ikke detekterbar	1	Carc. 1B	1000	
107-13-1	Akrylonitril	ABS, SAN, ASA, NBR	Ikke detekterbar		Carc. 1B	1000	
79-06-1	Akrylamid	PAM	Ikke detekterbar		Carc. 1B, Mut. 1B, Rep.2	1000	0,02
151-56-4	Ethylenimin		Ikke detekterbar		Carc. 1B, Mut. 1B	1000	
584-84-9	2,4-Toluen-diisocyanat		Ikke detekterbar	1 ^b	Carc. 2, Skin Sens. 1	10.000	
5873-54-1	2,4'-Methylen-diphenyl diisocyanat		Ikke detekterbar	1 ^b	Carc. 2, Skin Sens. 1	10.000	
123-31-9	Hydroquinon		0.6		Carc. 2, Mut. 2, Skin Sens. 1	10.000	
108-05-4	Vinylacetat		12		Carc. 2	10.000	
75-35-4	Vinylidenchlorid		Ikke detekterbar		Carc. 2	10.000	
108-45-2	1,3-Phenylenediamin		Ikke detekterbar		Mut. 2	10.000	
110-88-3	1,3,5-Trioxan		5		Rep. 2	30.000	
100-42-5	Styren	ABS, PS, SAN, SBR, SBS, SEBS	-		Rep. 2 (Carc. 1B ^e)	30.000 (1000 ^e)	0,75

a. SML = Specific Migration Limit, dvs. specifik migrationsgrænseværdi ifølge EU Forordning 10/2011 om plastmaterialer til fødevarerkontaktmaterialer; b. Beregnes som isocyanid; c. IARC har i 2018 revurderet styren som 'Group 2A', dvs. ny CLP-klassificering kan blive Carc. 1B; d. Grænseværdi som konserveringsmiddel; e. Ny grænseværdi gælder fra november 2018.

BfR foretog derfor en risikovurdering af udvalgte monomerer og fandt, at de tilladte grænseværdier ud fra en risikovurderingsbetragtning var for høje i legetøj. Monomerer som ethylenoxid og propylenoxid blev prioriteret lavt i undergruppen 'Kemikalier' (Chemicals subgroup) i EU's ekspertgruppe for sikkerhed for legetøj ('EU Expert Group on Toy Safety'), (ANEC, 2018). Det vides ikke, hvorfor ethylenoxid og propylenoxider blev prioriteret lavt, men det var formentlig, fordi de tilsvarende polymere materialer ikke anvendes så ofte i legetøj i forhold til de fire monomerer, som BfR fandt problematiske:

- Vinyl chlorid (i PVC)
- 1,3-butadien (i ABS, SBR/SBS)
- Akrylonitril (i SAN, ABS, ASA, NBR)
- Akrylamid (i PAM)

Herudover er styren også vurderet som problematisk af EU's ekspertgruppe for sikkerhed for legetøj – undergruppen 'Kemikalier' (Kilde: Miljøstyrelsen). Styren anvendes som monomer i flere plasttyper, herunder ABS, som bliver anvendt i en del legetøj.

2.2 De fem monomerer

I dette projekt afgrænses de relevante kræftfremkaldende monomerer således til følgende fem monomerer:

- Vinylchlorid (i PVC)
- 1,3-butadien (i ABS, SBR/SBS, NBR) (angives som 'butadien' i rapporten)
- Akrylonitril (i SAN, ABS, ASA, NBR)
- Akrylamid (i PAM)
- Styren (i bl.a. ABS, PS, SBR/SBS, SAN, SEBS)

Der er som angivet af BfR (Lenzner et al., 2018) også andre end ovenstående monomerer, der er klassificeret som kræftfremkaldende, men de ovenstående fem monomerer er de monomerer, som BfR, EU's ekspertgruppe for sikkerhed for legetøj – undergruppen 'Kemikalier' samt ANEC anser for at være de væsentligste i forhold til legetøj (hvilke materialer der er anvendt i legetøj) og i forhold til sundhedsskadelige effekter.

I denne rapport vil disse fem relevante kræftfremkaldende monomerer generelt blive omtalt som de 'fem monomerer'.

3. Lovgivning

I dette kapitel beskrives de eksisterende regler omkring monomerer i plast/gummimaterialer i legetøj, der findes i legetøjsbekendtgørelsen. Desuden beskrives de regler, der er gældende i dag for de fem monomerer i fødevarekontaktmaterialer, da det bl.a. er disse grænseværdier, som danner grundlag for det forslag til grænseværdier for udvalgte monomerer i legetøj, som ANEC, den europæiske forbrugerorganisation, har foreslået. Forslaget til lovgivning for specifikke monomerer præsenteres og diskuteres også i dette kapitel.

3.1 Legetøjsbekendtgørelsen

Den danske bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøjsprodukter (BEK nr. 309, 2017) implementerer EU's legetøjsdirektiv nr. 48/2009 (EU, 2009). Ifølge den danske bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøjsprodukter skal legetøjet være udformet og fremstillet på en sådan måde, at der ikke er risiko for skadelige virkninger for menneskers sundhed som følge af legetøjets fysiske og mekaniske egenskaber, men også som følge af eksponering for de kemiske stoffer og blandinger, som legetøjsproduktet består af, eller som legetøjsproduktet indeholder. Dette gælder, når legetøjsproduktet anvendes på en måde, som børn må forventes at anvende det på (§28 og Bilag II, afsnit III, pkt. 1).

Ifølge legetøjsbekendtgørelsens bilag II (afsnit III om "Kemiske egenskaber", pkt. 3, 4 og 5) må der ikke anvendes stoffer, klassificeret som CMR kategori 1A, 1B eller 2 i legetøj, i legetøjsbestanddele eller i mikrostrukturelt forskellige legetøjsdele. Med 'mikrostrukturelt forskellige' legetøjsdele skal forstås det samme som begrebet 'homogene materialer'², der anvendes i RoHS-bekendtgørelsen (BEK nr. 327, 2018).

CMR-stoffer må dog anvendes i koncentrationer under klassificeringsgrænserne for de individuelle stoffer, der er fastsat i CLP-forordningen om klassificering, mærkning og emballering af stoffer og blandinger. Desuden må CMR-stoffer anvendes, såfremt disse stoffer og blandinger er utilgængelige for børn (herunder ved inhalering), når legetøjet anvendes på en måde, som børn må forventes at anvende det på. Hvis der ikke er fastsat en specifik klassificeringsgrænse for de enkelte stoffer (og det er der ikke for de fem monomerer), gælder de generelle klassificeringsgrænser, som er:

- Carc. og Mut. kategori 1A og 1B: 0,1 % (1000 ppm)
- Repr. kategori 1A og 1B: 0,3 % (3000 ppm)
- Carc. og Mut. kategori 2: 1,0 % (10.000 ppm)
- Repr. kategori 2: 3,0 % (30.000 ppm)

CMR-stoffer kan dog undtages, hvis de er vurderet sikre at anvende af EU's Videnskabelige Komite for Forbrugersikkerhed (VKF/SCCS) og er opført på Tillæg A til bekendtgørelsen. Tillæg A indeholder p.t. (maj 2018) kun stoffet nikkel, der har klassificering som Carc. 2. Nikkel er tilladt til brug i rustfrit stål i legetøj og i legetøjsdele, som skal føre elektrisk strøm, da det er vurderet sikkert at anvende.

Tidligere var CMR-kravet dog undtaget for materialer, der var godkendt ifølge fødevarekontaktmaterialelovgivning (EU forordning nr. 1935, 2004 og tilsvarende forordninger for bestemte

² I RoHS bekendtgørelsen defineres et homogent materiale som "enten et materiale af fuldstændig ensartet sammensætning eller et materiale, der består af en kombination af materialer, som ikke kan skilles ad eller splittes til forskellige materialer ad mekanisk vej, såsom ved skrue-, skære-, knuse-, male- eller slibeprocesser" (<https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=200432>)

materialer). Dvs. tidligere var plastmateriale anvendt i legetøj, men som samtidigt var godkendt til fødevarekontakt, undtaget for CMR-kravet for legetøj. Denne undtagelse var dog kun gældende indtil 20. juli 2017.

3.1.1 Eksisterende regler for de fem monomerer i legetøj

Som beskrevet ovenfor er der via klassificeringen som kræftfremkaldende en indholdsgrænseværdi for de fem monomerer i legetøj. Derudover er der i dag fastsat grænseværdier for migration af enkelte af de fem monomer i de eksisterende standarder. Dette beskrives nærmere nedenfor.

3.1.1.1 Indholdsgrænseværdi for de fem monomerer i legetøj

De fem monomerer har som beskrevet ovenfor en indholdsgrænseværdi på 0,1 % (eller 1000 ppm) i kraft af deres harmoniserede klassificering som kræftfremkaldende Carc. 1A eller Carc. 1B. For styren er der imidlertid den undtagelse, at styren ikke har en harmoniseret klassificering som kræftfremkaldende i dag, men derimod en harmoniseret klassificering som Rep. 2. I dag er den gældende indholdsgrænseværdi for styren således 3 % (eller 30.000 ppm) pga. klassificeringen som Rep. 2. På grund af IARC's revurdering af styren i april 2018 som sandsynligvis kræftfremkaldende (IARC, 2018) kan dette på sigt betyde en harmoniseret klassificering ifølge CLP som Carc. 1B og dermed en indholdsgrænseværdi på 0,1 % (eller 1000 ppm), som de andre kræftfremkaldende monomerer. Det kræver imidlertid, at der først og fremmest bliver stillet et forslag om en klassificering som kræftfremkaldende for styren, og dernæst at RAC (ECHA's Committee for Risk Assessment) også fortolker data som IARC (hvilket ikke nødvendigvis vil være tilfældet), før en evt. harmoniseret klassificering som kræftfremkaldende vil træde i kraft.

3.1.1.2 Migrationsgrænseværdi for udvalgte af de fem monomerer i legetøj

Som beskrevet i TABEL 3 er der i dag fastsat grænseværdier for migration af enkelte monomerer fra legetøj i standarden EN 71-9. Det gælder for bisphenol A, phenol, formaldehyd, akrylamid og styren. De eksisterende regler for de to sidstnævnte monomerer beskrives nærmere nedenfor, da de er blandt de fem monomerer, som er i fokus i dette projekt. Standarderne EN71-10 og EN 71-11 beskriver de tilhørende procedurer for prøveforberedelse og kemiske analyser.

Det skal dog bemærkes, at standarderne EN 71-9, EN 71-10 og EN 71-11 ikke er refererede i EU-tidende og dermed ikke giver formodning om overholdelse af direktivets regler. Normalt vil producenter, der følger kravene i refererede standarder, have formodning om overholdelse af de tilsvarende krav i de tilhørende direktiver. Denne formodning er der ikke ved at følge EN 71-9 til EN 71-11, som ikke er refererede.

Akrylamid er begrænset via en migrationsgrænseværdi for akrylamid som monomer. Akrylamid er angivet med en såkaldt 'aktionsgrænseværdi' i EN 71-9 "Organiske kemiske stoffer – krav", hvilket betyder, at der henvises til den aktuelle detektionsgrænseværdi, som angivet i EN 71-11 "Organiske kemiske stoffer – Analysemetoder", dvs. 0,02 mg/liter simulant.

Styren er angivet med en grænseværdi for migration som monomer i EN 71-9 "Organiske kemiske stoffer – krav" og EN 71-11 "Organiske kemiske stoffer – Analysemetoder" på 0,75 mg/liter simulant.

3.2 Lovgivning for monomerer i fødevarekontaktmaterialer

Lovgivningen for materialer i kontakt med fødevarer (fødevarekontaktmaterialer) er beskrevet i EU forordning nr. 1935/2004. Med baggrund i denne kan der fastsættes specifikke regler for forskellige materialer, som det er gjort for plast i EU forordning nr. 10/2011.

Ifølge EU forordning nr. 10/2011 om plastmaterialer bestemt til kontakt med fødevarer er det kun tilladt at anvende godkendte stoffer til fremstilling af plast, der skal i kontakt med fødevarer. Stoffer, der skal godkendes, er bl.a. monomerer og andre udgangsstoffer, additiver (bortset fra farvestoffer), og polymerisationshjælpemidler. Herudover er der fastsat specifikke migrationsgrænser (SML) for visse specifikke stoffer (herunder monomerer), samt en samlet migrationsgrænse for den samlede mængde af kemiske stoffer, der må migrere fra plasten. Derudover kan der være andre restriktioner og specifikationer for specifikke stoffer, f.eks. en grænseværdi for indholdet af monomer i selve plasten anvendt til fødevarekontakt.

De fem monomerer, der er i fokus i dette projekt, er alle godkendt til brug som monomerer til fremstilling af plast til fødevarekontakt, men med følgende specifikke grænseværdier:

- For vinylchlorid og butadien
 - Må ikke migrere i detektérbare mængder til fødevarer, dvs. op til 10 µg/kg fødevarer
 - Må kun findes i mængder op til 1 mg/kg plast (1 ppm)
- For akrylonitril og akrylamid
 - Må ikke migrere i detektérbare mængder til fødevarer, dvs. op til 10 µg/kg fødevarer
- Styren
 - Migrationen skal overholde den samlede migrationsgrænse på 10 mg/dm² plast eller 60 mg/kg fødevarer, som gælder for summen af alle stoffer, der afsmitter/migrerer fra fødevarekontaktmaterialer af plast. Denne grænse er ifølge Fødevarestyrelsen sat som et kvalitetskrav til plast og er ikke toksikologisk baseret.

3.3 Forslag fra ANEC til lovgivning for monomerer i legetøj

Baseret på en vurdering fra den tyske organisation BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) omkring rester af kræftfremkaldende monomerer i plast har den europæiske forbrugerorganisation ANEC foreslået følgende grænseværdier for fem udvalgte monomerer (ANEC, 2018):

- 1 mg/kg for indholdet af vinylchlorid i legetøj af PVC
- 1 mg/kg for indholdet af 1,3 butadien i legetøj, når stoffet bliver brugt som monomer
- 1 mg/kg for indholdet af akrylonitril i legetøj, når stoffet bliver brugt som monomer
- 1 mg/kg for indholdet af akrylamid i legetøj, når stoffet bliver brugt som monomer
- Migrationsgrænseværdi på 0,077 mg/liter simulant for styren ved 3 timers ekstraktion af legetøj eller en tredjedel af denne værdi, hvis der anvendes ekstraktionsproceduren som beskrevet i EN 71-10 (hvor der anvendes ekstraktion i 1 time).

ANEC argumenterer for at anvende en indholdsgrenseværdi for de fire første monomerer, der er genotoksiske carcinogener og dermed ikke har nogen nedre grænse for effekter, baseret på at den Videnskabelige Komité for Sundheds- og Miljørisici har vurderet, at der ikke bør være genotoksiske carcinogener tilstede i legetøj som tilsigtede tilsatte stoffer (SCHER, 2010; ANEC, 2018). For styren er der derimod beregnet en migrationsgrænseværdi baseret på TDI (Tolerable Daily Intake) sat af WHO, som angivet i SCHER (2010), som den metode, der bør anvendes for CMR-kategori 2 stoffer. Styren er af IARC i 2018 opklassificeret til et CMR-kategori 1 stof (IARC, 2018).

Disse grænseværdier foreslås indsat i bilag C til legetøjsdirektivet eller det, der hedder Tillæg C til Bilag II i den danske bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøj (BEK nr. 309, 2017). Tillæg C er specifikke grænseværdier for kemikalier anvendt i legetøj, der er beregnet til anvendelse af børn på under 36 måneder, eller i andet legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden. Det vil sige, at grænseværdierne udelukkende foreslås at være gældende for legetøj til børn under 3 år, og for legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden.

3.3.1 TIE's svar til ANEC's lovgivningsforslag

TIE (Toy Industries of Europe) har publiceret et svar på ANEC's lovgivningsforslag vedrørende monomerer i legetøj (TIE, 2018a). TIE foreslår, at der igangsættes flere studier omkring det totale indhold af disse fem restmonomerer og migration af disse fem restmonomerer, før disse stoffer begrænses i legetøj. TIE foreslår ligeledes, at EU Kommissionen giver SCHEER mandat til at udarbejde en uafhængig vurdering, der tager eksponeringen i betragtning ud fra nye studier omkring indhold og migration.

Af bemærkninger til de specifikke grænseværdier for de enkelte monomerer har TIE følgende (udvalgte) bemærkninger:

- Vinylchlorid
 - Der er begrænset med data på både restmonomerindholdet af vinylchlorid i PVC og migration af vinylchlorid fra PVC, men de tilgængelige data tyder på, at der er tale om niveauer i ppb-området.
 - PVC-rør med restmonomerindhold af vinylchlorid på mindre end 1 mg/kg gav ingen detekterbar migration.
 - Forudsat at restmonomerindholdet i legetøj er tilsvarende, bør der ikke være grund til at sætte en grænseværdi på 1 mg/kg for vinylchlorid.
 - Hvis data viser, at restmonomerindholdet af vinylchlorid i legetøj overstiger 1 mg/kg, vil TIE støtte, at der bliver sat en grænseværdi på 1 mg/kg.
- 1,3-butadien
 - Der er studier, der viser, at restmonomerindholdet af butadien i legetøj gennemsnitligt ligger under den foreslåede værdi på 1 mg/kg. Der er identificeret enkelte værdier over 1 mg/kg. Migrationen af butadien er generelt meget lav (ikke detekteret) i de få tilgængelige undersøgelser.
 - Da migrationen ser ud til at være lav, og restmonomerindholdet gennemsnitligt ligger under 1 mg/kg, støtter TIE ikke, at der bliver sat en grænseværdi på 1 mg/kg.
- Akrylonitril
 - Der er både studier, der viser, at restmonomerindholdet af akrylonitril i legetøj ligger over 1 mg/kg, og studier, der viser, at migrationen i langt de fleste tilfælde ikke er detekterbar.
 - En grænseværdi på 1 mg/kg vil betyde, at ABS i praksis ikke længere vil kunne anvendes, og en ellers sikker polymer, der anvendes i vid udstrækning, vil skulle erstattes af mindre egnede materialer.
- Akrylamid
 - Akrylamid anvendes primært til fremstilling af PAM, som ikke er en materialetype, der anvendes specielt ofte i legetøj (anvendes primært til såkaldt 'voksende legetøj', dvs. f.eks. en dinosaur, der 'vokser' ud af et æg, når man lægger den i vand), og primært til legetøj til børn over 3 år.
 - Der mangler data angående restmonomerindhold af akrylamid i PAM.
- Styren
 - Styren er monomer for en lang række materialer, som anvendes i legetøj. Restmonomerindhold af styren kan være langt højere end indholdet af de andre fire monomerer. Studier viser til gengæld, at styrens potentiale for migration til vand er lavt selv ved høje indholdsværdier.
 - Den eksisterende grænseværdi i EN 71-9 er 0,75 mg/liter, og ANEC foreslår grænseværdien sat ned med en faktor 10. TIE foreslår, at dette skal vurderes nærmere af SCHEER, før der fastsættes en endelig grænseværdi.

4. Kortlægning – materialer

Hvilke plastmaterialer anvendes i legetøj?

I dette kapitel beskrives kortlægningen af, hvilke materialer (plast og gummi) der anvendes i legetøj. Informationen er fremkommet ved:

- Kontakt til branchen
- Litteratursøgning/internetsøgning
- Søgning i materialedatabase

4.1 Kontakt til relevante interessenter i branchen

Der er taget kontakt til relevante interessenter i branchen, såsom brancheorganisationer, forhandlere og producenter af legetøj. Følgende har været kontaktet bl.a. for at få nærmere informationer om, hvilke plastmaterialer der anvendes i legetøj på det danske marked:

- LEG – den danske brancheforening for legetøj
- TIE (Toy Industries of Europe) – den europæiske brancheforening for legetøj
- Plastindustrien
- PVC Informationsrådet
- LEGO Koncernen
- Top Toy
- Malte Haaning Plastic A/S
- VN Legetøj
- Hasbro
- Amo toys
- Maki
- COOP
- Dansk Supermarked Group
- Legekæden
- AV form

Der blev sendt en forespørgsel ud til medlemmerne af både den danske brancheforening for legetøj (LEG) og den europæiske brancheforening for legetøj (TIE). Forespørgslen omhandlede både, hvilke materialer medlemmernes legetøj typisk indeholder, men også muligheden for, at medlemmerne kunne stille legetøj til rådighed for analyserne i projektet.

Det generelle billede ved kontakt til de danske legetøjsimportører er, at importørerne ikke nødvendigvis har information om, hvilket materiale legetøjet består af. Importørerne henviser generelt til producenterne af legetøj. Den primære informationskilde i projektet har således været producenter af legetøj og TIE – den europæiske brancheforening for legetøj.

4.1.1 Information fra TIE (Toy Industries of Europe)

TIE indvilgede i at sende en række spørgsmål ud til deres medlemmer omkring, hvilke materialer legetøj typisk består af, samt omkring viden om indhold og/eller migration af monomerer fra udvalgte materialer. Der blev sendt information ud omkring projektet samt en række spørgsmål, som TIE's medlemmer havde omkring 3 uger til at svare på. TIE indsamlede og anonymiserede svarene, som herefter blev sendt til FORCE Technology. Svarene fra TIE's medlemmer fremgår nedenfor.

4.1.1.1 Typer af materialer anvendt til legetøj

På spørgsmålet omkring den procentvise fordeling af plast/gummimaterialer anvendt i legetøj var der i alt syv producenter/forhandlere, der svarede tilbage og angav nedenstående procentvise fordelinger (se TABEL 4). Det ses, at der er stor forskel på brugen af materialer til legetøj blandt de enkelte legetøjsproducenter, og det afhænger selvfølgelig af, hvilke typer af legetøj de sælger. Det generelle billede er dog, at de materialer, der er interessante for dette projekt, er (i prioriteret rækkefølge): ABS, PVC, PS/HIPS, TPE (termoplastiske elastomerer, som kan bestå af f.eks. SEBS).

TABEL 4. Informationer fra TIE: Syv legetøjsproducenters brug af materialer i legetøj til alle aldre, dvs. 0-14 år

Producent 1	Producent 2	Producent 3	Producent 4	Producent 5	Producent 6	Producent 7
ABS: 45%	ABS: 60%	PP: 60%	PP: 80%	ABS: 45%	PP: 74%	ABS: 80%
PP: 25%	PP: 30%	PE: 30%	PE: 10%	PVC: 40%	PS: 19%	HIPS: 10%
PVC: 15%	MMBS: 5%	ABS: 2%	ABS: 4%	PP: 10%	PE: 6%	SEBS: 3%
PE: 5%	PE: 2%	PVC: 2%	PVC: 4%	PE: 2.5%		
HIPS: 3%	TPE: 1.5%	TPE: 2%	EVA: 0.5%	TPE: 2%		
TPE: 1%	PVC: 1%		TPE: 0.5%			
			PS: 0.5%			

Materialer markeret med fed er materialer, der indeholder de fem monomerer i fokus i dette projekt. Bemærk, at TPE er en fællesbetegnelse for termoplastiske elastomerer, der kan dække over gummimaterialer, som indeholder en eller flere af de fem monomerer (som f.eks. SEBS, SBS).

TIE angiver desuden (baseret på informationerne fra deres medlemmer), at især materialerne ABS, PVC og PS bliver anvendt i legetøj målrettet børn i alderen 0-3 år og legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden. Generelt er det ca. 20 % af legetøjet (af plast/gummi) og for nogle producenter helt op til mellem 50 og 100 % af legetøjet (af plast/gummi) til de 0-3-årige (og legetøj beregnet til at blive puttet i munden), som indeholder et eller flere af de for dette projekt interessante materialer.

4.1.1.2 Kvalitet af materiale anvendt til legetøj

Af den information, som TIE indsamlede fra deres medlemmer, fremgår det, at nogle af TIE's medlemmer anvender plast- og/eller gummimaterialer af legetøjskvalitet, dvs. at materialerne er vurderet til at være i overensstemmelse med legetøjsreglerne. Andre medlemmer angiver, at de anvender materialer af fødevarekvalitet (dvs. overholder reglerne til fødevarekontaktmaterialer). Endelig angiver nogle medlemmer, at de anvender en standard kvalitet af materialer, hvor det er bevist, at denne kvalitet kan leve op til de kemiske krav for deres specifikke legetøj.

TIE angiver desuden, at restmonomerer forventes at fordampe ved sprøjttestøbningsprocessen, idet de fleste monomerer er flygtige organiske forbindelser (VOC'er).

4.1.2 Informationer fra en dansk legetøjsproducent/importør

En dansk producent/importør af legetøj har leveret følgende oplysninger om, hvilke materialer der anvendes i deres legetøj. Det skal bemærkes, at opgørelsen er en intern opgørelse, som de udarbejdede i 2012, og som ikke nødvendigvis er et repræsentativt udsnit for legetøj på markedet. Opgørelsen siger heller ikke noget om mængder, men går udelukkende på, hvor tit et materiale var registreret i deres database på det givne tidspunkt. Opgørelsen bygger ikke på kvalitetssikrede data. F.eks. er der opgjort både flere typer af polystyren (PS) og flere typer af polyethylen (PE), som af historiske årsager er registreret hver for sig – bl.a. er PS angivet som både 'PS' og 'polystyren'.

Virksomheden har desuden gjort opmærksom på, at et stykke legetøj kan bestå af flere forskellige materialer, og at listen er sorteret efter det mest brugte materiale først. Polyester og nylon findes langt oppe på listen, idet polyester forekommer i bamser, dukketøj m.m. og nylon i snore, spænder m.m. Disse materialer indgår derfor i meget legetøj, men ikke nødvendigvis i store mængder, og kan derfor virke overrepræsenteret på listen (i forhold til mængder).

Til trods for disse forbehold kan listen stadig give indsigt i, hvilke materialer der anvendes i legetøj.

TABEL 5. Materialer anvendt i legetøj solgt af en dansk producent/importør i 2012

Materialer i legetøj – i prioriteret rækkefølge
Polyester
ABS (akrylonitril-butadien-styren)
PVC (polyvinylchlorid)
PP (polypropylen)
Nylon
PE (polyethylen)
EVA (ethylen-vinyl-acetat)
PU (polyurethan)
TPR (thermo plastic rubber)
PA (polyamid)
HIPS (high impact polystyren)
PC (polycarbonat)
HDPE (high density polyethylen)
POM (polyoxymethylen)
Polystyren (PS)
Naturligt gummi (natural rubber)
PS (polystyren)
LDPE (low density polyethylen)
PET (polyethylenterephthalat)

4.2 Litteratursøgning/internetsøgning

Der blev foretaget en litteratursøgning og internetsøgning på, hvilke plast/gummimaterialer der typisk anvendes i legetøj. Der blev foretaget en søgning på enkelte producenters hjemmesider, men også en generel søgning efter litteratur, der tidligere har kortlagt brugen af plast- og gummimaterialer i legetøj.

4.2.1 Informationer fra diverse producenters hjemmesider

4.2.1.1 LEGO Koncernen

Ifølge LEGO Koncernens hjemmeside³ er størstedelen af LEGO Koncernens LEGO elementer fremstillet af højkvalitetsplast af ABS. Hjul til deres LEGO elementer fremstilles af SBS eller SEBS.

³ <https://www.lego.com/en-us/service/help/bricks-building/brick-facts/what-lego-bricks-are-made-from-40810000007855>

4.2.1.2 Dantoy

Ifølge Dantoys egen hjemmeside⁴ fremstilles Dantoys plastlegetøj hovedsageligt af polyethylen (PE) og polypropylen (PP). Det er desuden specificeret, at deres plastlegetøj hverken er fremstillet af PVC eller indeholder bisphenol A. Dantoy angiver desuden, at deres plastlegetøj til deres køkkenserier alle er fremstillet i fødevaregodkendte råvarer, dvs. at plasten lever op til de krav, der er specificeret i EU forordning nr. 11/2010 om plastmaterialer bestemt til kontakt med fødevarer.

4.2.1.3 Hasbro

Ifølge Hasbros hjemmeside⁵ har de fjernet PVC fra deres emballage, og de undersøger mulighederne for alternativer til PVC i deres produkter. Denne udtalelse tyder på, at Hasbro stadig anvender PVC i nogle af deres legetøjsprodukter.

4.2.1.4 Geobra Brandstätter GmbH & Co. KG

Ifølge flere hjemmesider⁶ er legetøj fra det tyske firma Geobra Brandstätter GmbH & Co. KG (Playmobil) fremstillet i ABS, men det er ikke lykkedes at finde information om typen af materiale på deres egen hjemmeside.

4.2.1.5 Fisher Price og Mattel

Ifølge flere hjemmesider⁷ af ældre dato bruger både Fisher Price og Mattel PVC i deres legetøj, men det er ikke lykkedes at finde information om typen af materialer på firmaernes egne hjemmesider.

4.2.2 Informationer fra diverse artikler

Der har ligeledes været foretaget en internetsøgning efter artikler, som har beskrevet, hvilke materialer legetøj typisk er fremstillet af.

4.2.2.1 Hollandsk screening af plastlegetøj (VWA, 2005)

I en hollandsk undersøgelse fra 2005 (VWA, 2005) indkøbte de og analyserede i alt 113 stykker plastlegetøj på det hollandske marked. De foretog FTIR⁸-undersøgelser af legetøjsprodukterne for at identificere, hvilke materialer legetøjet bestod af. Resultaterne er gengivet i TABEL 6. Bestod et legetøjsprodukt af flere materialer, blev alle materialer identificeret (dvs. 186 materialer i alt i 113 produkter). Der blev ikke analyseret for restmonomerindhold i denne undersøgelse.

I undersøgelsen angives, at:

- PVC hovedsageligt blev fundet i legetøj af blødt plast, og primært i badelegetøj
- ABS hovedsageligt blev fundet i legetøj af hårdt plast, f.eks. i bideringe og rangler

Denne undersøgelse viser – ligesom informationerne fra den danske producent/importør og den mindre undersøgelse fra TIE, at det primært er ABS og PVC, der er de mest anvendte materialer til legetøj, når man ser på de materialer, der indeholder de fem relevante monomerer for dette projekt. PS ser dog også ud til at blive anvendt i mindre grad til legetøj sammen med andre co-polymerer med styren (ikke specificeret hvilke).

⁴ <https://dantoy.dk/faq/>

⁵ <https://csr.hasbro.com/safety/material-usage>

⁶ <http://www.momgogreen.com/2007/08/toy-origins.html>; <https://playmobils-lego.tumblr.com/post/104608206855/final-article-the-cbbe-pyramid-and-how-lego-and>; <http://onelittlewordshelknew.blogspot.com/2011/11/toxic-toys-fisher-price-little-people.html>

⁷ <https://www.change.org/p/fisher-price-and-mattel-please-stop-using-pvc-in-your-toys>; <http://livings-afe.com.au/toxic-pvc-in-plastic-toys-how-to-avoid-them/>

⁸ FTIR står for "Fourier Transform Infrared Spectroscopy" og er en spektroskopisk målemetode til at identificere materialer.

TABEL 6. Materialer anvendt i legetøj. Hollandsk undersøgelse fra 2005 (VWA, 2005)

Materialer	Antal	Procent
PVC	48	25 %
ABS	42	23 %
PP	25	13 %
EVA (ethylen vinyl acetat)	18	10 %
PE	14	8 %
Co-polymerer med styren	10	5 %
PUR	7	4 %
NR (natural rubber)	6	3 %
PC (polycarbonat)	5	3 %
PS	5	3 %
Andre	6	3 %
Total	186	100 %

4.2.2.2 Litteratursøgning på legetøj (KEMI, 2012)

Kemikalieinspektionen i Sverige (KEMI) undersøgte, hvilke materialer legetøj bestod af, samt hvilke kemiske stoffer der var indeholdt i legetøj via en omfattende litteratursøgning i diverse publicerede artikler i 2011-2012. Litteratursøgningen var en generel søgning på engelsksprogede artikler. I rapporten (KEMI, 2012) er angivet en liste over, hvor mange resultater, dvs. hvor mange artikler, der omtalte et specifikt materiale (plast/gummimateriale) anvendt i legetøj. Denne liste er gengivet i TABEL 5 nedenfor. Der er kun gengivet plast- og gummimaterialer, men ikke andre typer af materialer de identificerede i undersøgelsen.

TABEL 7. Materialer anvendt i legetøj. Svensk undersøgelse fra 2012. (KEMI, 2012)

Materialer	Antal*	Procent
PE	221	19%
PVC	211	18%
PP	164	14%
EVA	105	9%
PET	99	8%
Ukendt syntetisk gummi-materiale	81	7%
PVA	79	7%
SBS – syntetisk gummi-materiale?	73	6%
SBR	72	6%
ABS	69	6%
Total	1174	100 %

* Antal = antal artikler identificeret med materialet omtalt

Denne undersøgelse viser, at – for de interessante materialer for dette projekt, dvs. materialer indeholdende de fem monomerer – er det primært PVC og forskellige gummimaterialer, der omtales i litteraturen. ABS er det materiale, der omtales færrest gange i litteraturen. Det skal dog pointeres, at tabellen viser antallet af resultater på artikler, der omtaler materialerne og giver ikke nødvendigvis et repræsentativt billede af, hvilke materialer der hyppigst anvendes.

4.2.2.3 Polymerlegetøj baseret på butadien og styren (Abe et al., 2013)

Abe et al. (2013) har undersøgt og analyseret en række legetøjsprodukter fra det japanske marked. I undersøgelsen fokuseres på ABS og gummimaterialer af termoplastiske elastomerer, såsom SEBS og SBS/SBR. Heri beskrives, at:

- ABS er en hård plast, der anvendes som hovedbestanddelen i legetøjsbiler eller andre køretøjer, i skaftet på babyrangler og bideringe til babyer, og lignende produkter.
- Termoplastiske elastomerer, såsom SEBS og SBS/SBR, anvendes som det bløde materiale i f.eks. bideringe og rangler til babyer.

4.2.2.4 CMR-stoffer i forbrugerprodukter (Lenzner et al., 2018)

Den tyske organisation BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) har i 2017 udarbejdet Tysklands udtalelse (på tysk) om undtagelsen for fødevarekontaktmaterialer fra CMR-kravet i legetøjsdirektivet til EU Kommissionens ekspertgruppe for sikkerhed for legetøj (Expert Group on Toy Safety) og dennes undergruppe "Kemikalier" (Subgroup Chemicals). Dette dokument er bearbejdet og udgivet som en artikel på engelsk i 2018 (Lenzner et al., 2018).

Heri beskrives, at følgende plasttyper anvendes i legetøj (med monomerer angivet i parentes):

- PVC til bl.a. oppusteligt legetøj, dukker og bolde (vinylchlorid)
- Akrylamid-vinylacetat copolymer til såkaldt 'voksende' legetøj, som f.eks. en dinosaur i en æggeskal, som vokser ud af æggeskallen, når ægget nedsænkes i vand (akrylamid)
- ABS til diverse aktivitetslegetøj (akrylonitril, butadien og styren)
- EVA til puslespilsmåtter (vinylacetat)

I forhold til dette projekt er det imidlertid udelukkende de øverste tre materialer, der vil være relevante i forhold til indhold af de fem monomerer.

4.3 Informationer fra producenter/importører af legetøj

En række producenter og/eller importører af legetøj har været kontaktet i forbindelse med dette projekt, herunder TIE. I den forbindelse blev der modtaget nedenstående information (se TABEL 8), som anses for at være almindeligt dækkende for legetøj. Det skal dog understreges, at det er et generelt billede, og der kan være specifikke eksempler på legetøj, som er fremstillet af andre materialer. Uddybende materiale fra TIE er beskrevet i Bilag 1.

TABEL 8. Materialer forskelligt legetøj typisk er fremstillet af (Kilde: kontaktede legetøjsproducenter/importører og TIE)

PVC

Dukker – typisk vil hovedet bestå af PVC (også i dukker til små børn)

Dukker – arme og ben kan også være fremstillet af PVC, men kun hvis disse er bløde, bøjelige og kan trykkes sammen

Mannequindukker

Bolde

Oppustelige produkter, såsom bassiner, badedyr

Actionfigurer (hvis de er halvbløde)

Bondegårdsdyr, smølfefigurer o. lign.

Kabler og figurer på f.eks. babyaktivitetslegetøj

Badelegetøj f.eks. sugekopper

Scooter eller andet legetøj til at køre på – f.eks. hjul og håndtag

ABS

Anvendes til meget legetøj

Anvendes også til meget småbørnslegetøj

Er en hård blank og normalt uigennemsigtig (farvet) plast med runde former

Findes f.eks. i LEGO elementer, Playmobil o. lign.

Kan anvendes til dukker og tilbehør til dukker

Bideringe

Rangler (til ikke-gennemsigtige dele)

Sand-legetøj

SEBS / SBS

Anvendes typisk til dæk på biler, men dette kan også være almindelig gummi (latex)

Gummidele i "glade" farver, som f.eks. knaldblå vil typisk være en syntetisk gummi

Sugekop til badelegetøj

Gummimaterialet på bideringe

PS

En hård/stiv plasttype, som både kan være gennemsigtig og farvet

Er ikke lige så anvendt som ABS

Findes f.eks. i skinner til Flexitrack

Hårde plastdele f.eks. knapper på plysdyr/plyslegetøj

Hængsler på udviklende/stimulerende legetøj

Musikinstrumenter

Puslespil

MMBS

Anvendes primært til klart plastmateriale på f.eks. rangler

Klart plast på f.eks. gåvogne, gæstole, aktivitetslegetøj til babyer, trækvogne og lignende

PAM

Anvendes i såkaldt 'voksende legetøj', dvs. produkter, der nedsænkes i vand, hvor der vokser f.eks. en figur ud af et æg

4.4 Informationer fra UL Prospector database

UL er et globalt uafhængigt firma, der bl.a. arbejder med certificering, validering og testning indenfor sikkerhedsområdet og det videnskabelige område. Prospector® databasen fra UL indeholder information om råmaterialer og ingredienser og anvendes af produktudviklere og ingeniører. Databasen indeholder teknisk information fra mere end 10.000 produkter fra globale leverandører, og søgninger kan foretages efter materialer eller ingredienser. Nogle af de industrielle områder, som databasen dækker over, er plast, plastadditiver, additiver til fødevarer samt husholdningsprodukter. Ifølge hjemmesiden bruger over en halv million formulatorer rundt omkring i verden databasen til at søge efter og analysere teknisk produktinformation.

Det er muligt i databasen at søge på forskellige søgeord, herunder legetøj ('toys'). En søgning på legetøj og kommercielt aktive råvarer giver i alt 1956 resultater. Der er ikke foretaget en indsnævring af søgningen på tilgængelighed ('availability'), som ellers også er en mulighed, idet det antages, at det ikke kun er råvarer i Europa, der er interessante, men råvarer på det globale marked, idet meget legetøj fremstilles i Østen. Søgningen giver en lang liste af forskellige råvarer fra forskellige leverandører, der alle står angivet som anvendelige til legetøj. Disse råvarer er listet i tabellen nedenfor. Dog er råvarer, som 'uspecificeret', 'fragrance', 'blowing agent' osv. ikke listet i tabellen, men udelukkende specifikke plast/gummimaterialer, og summen udgør derfor ikke 1956 i alt.

Det skal bemærkes, at resultatet af søgningen på f.eks. ABS på 53 resultater blot viser, at der er 53 navngivne ABS-råvarer i databasen, for hvilke der står angivet, at de kan anvendes til legetøj. Af disse 53 forskellige navne på ABS-råvarer kan flere af dem være fra samme leverandør. Databasen indeholder ikke noget om mængder. Hvert hit er en unik søgning på en specifik råvare angivet ved navn og firma, der sælger den. Søgningen i UL Prospector databasen siger således ikke noget om mængderne på markedet, men om hvilke materialer, der i databasen er angivet som egnet til legetøj.

TABEL 9. Resultat af udtræk af materialer fra UL Prospector database på søgeordet 'legetøj'.

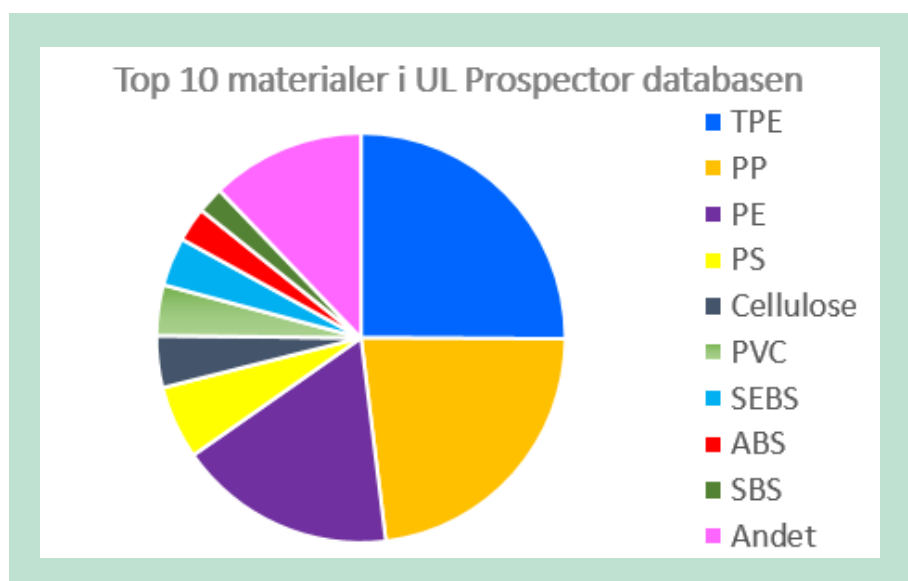
Materiale	Forklaring	Antal
TPE	Thermoplastic Elastomer, kan være baseret på SEBS, SBS, SBC	464
PP Impact Copolymer		166
HDPE	High Density Polyethylene	137
PP Homopolymer		121
LDPE	Low Density Polyethylene	97
SEBS	Styren Etylen Butylen Styren Block Copolymer	75
PP, Uspecificeret		67
PVC, Flexible		59
CAB	Cellulose Acetat Butyrat	58
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene	57
PS (HIPS)	Polystyren (High Impact Polystyrene)	56
PP Copolymer	Polypropylen	54
ABS	Akrylonitril butadien styren	53
PS (GPPS)	Polystyren (General Purpose Polystyrene)	50
SBS	Styren Butadien Styrene Block Copolymer	41
TP, Uspecificeret	Thermoplast	39
Plasticizer		38
PP Random Copolymer		34
EVA	Etylen Vinyl Acetat Copolymer	27
TPO (POE)	Thermoplastic Polyolefin Elastomer	24
MDPE	Medium Density Polyethylene	17
CA	Cellulose Acetat	14
HDPE Copolymer		13
PC	Polycarbonat	12
SBC	Styren Butadien Block Copolymer	12
PUR, Uspecificeret	Polyurethan	11
PVC Homopolymer	Polyvinyl Chlorid	10
Akryl, Uspecificeret		9
MMBS	Methyl Methakrylat Butadien Styren	9
PVC, Uspecificeret		9
CAP	Cellulose Acetat Propionat	8
Copolyester, Bio-based		8

Materiale	Forklaring	Antal
Akryl (PMMA)	Polymethylmethakrylat	7
Copolyester		7
LDPE	Linear Medium Density Polyethylene	7
Polyester, TP	Thermoplastic Polyester	7
PP+EPDM	PP+Ethylene Propylene Diene Rubber	7
Akryl (SMMA)	Styren Methyl Methakrylat Akryl	6
Polyolefin, Uspecificeret		6
PS (MIPS)	Polystyren (Medium Impact Polystyrene)	6
Acetal (POM) Copolymer	Polyoxymethylen	5
Biodeg Polymers		5
MABS	Methyl Methakrylat / ABS	5
Nylon 6		4
PBS	Polybutylen Succinat	4
PE, Uspecificeret		4
Nylon 66		3
SAN	Styren Akrylonitril Copolymer	3
ASA	Akrylonitril styren akrylat	2
HMWPE	High Molecular Weight Polyethylene	2
PBR, Low Cis	Low Cis Polybutadiene Rubber	2
PC+Akryl		2
LDPE+Nylon		1
mMDPE	Metallocene Medium Density Polyethylene	1
OBC	Olefin Block Copolymer	1
PETG	Polyethylen Terephthalat Glycol Comonomer	1
PLA	Polylactic Acid	1
Plasticizer, Bio-based		1
PS (Specialty)		1
Rubber		1
SBR, Emulsion	Styren Butadien Rubber	1
TPS+PP	Thermoplastic Starch + PP	1
TPU, Uspecificeret	Thermoplastic Polyurethan Elastomer	1

FIGUR 1 nedenfor er en oversigt over top 10 af de materialer, der findes flest råvarer for i UL Prospector databasen, hvor de resterende materialer er samlet under kategorien 'Andet'. Som vist i TABEL 9 og i FIGUR 1 er det nedenstående materialer, der forekommer flest råvarer for i UL Prospector databasen, og som er baseret på de kræftfremkaldende råvarer, der er i fokus i dette projekt:

- TPE (er en bred betegnelse, der dækker over flere forskellige gummimaterialer, som kan være baseret på eksempelvis styren og evt. butadien, som f.eks. SEBS, SBS, SBC, men også kan indeholde irrelevante gummimaterialer (set med denne rapports øjne))
- PS
- PVC
- SEBS

- ABS
- SBS



FIGUR 1. Antallet af resultater på råvarer ved en søgning på 'legetøj' i UL Prospector databasen

Som i informationerne fra litteraturen og fra legetøjsbranchen er det primært ABS, PVC og PS, der er relevante som plastmaterialer, og f.eks. SEBS og SBS, der er relevante gummi materialer.

En anden interessant ting, der kan læses ud af UL Prospector databasen er, at ud af de 1956 resultater på forskellige råvarer, der kan anvendes til legetøj, kan 868 af dem (dvs. 44 %) også står angivet til anvendelse til fødevarekontakt. Om dette sammenfald svarer til, hvad der i virkeligheden anvendes, vides dog ikke. Det angives ikke i databasen, hvilken fødevarekvalitet der er tale om, dvs. om det er til f.eks. det europæiske marked eller det amerikanske marked, hvor der er forskel på kravene til kvalitetene.

4.5 Opsamling på materialer anvendt i legetøj

Baseret på både information fra litteraturen og informationer modtaget fra legetøjsproducenter (herunder TIE) tyder det på, at langt de vigtigste materialer (som indeholder de relevante monomerer) i legetøj – og også materialer i legetøj til børn i alderen 0-3 år, samt materialer i legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden, er ABS, PVC og PS (herunder HIPS). Herudover ser det ud til, at TPE, herunder f.eks. SEBS, ser ud til at blive anvendt i et mindre omfang til mindre dele af legetøj. Kortlægningen fra TIE viser desuden, at plasttypen MMBS ser ud til at blive anvendt i et mindre omfang i legetøj, hvor der er behov for en klar plast.

5. Kortlægning – monomerer

Eksisterende viden omkring indhold og migration af de fem monomerer i og fra polymerer

I dette kapitel beskrives resultaterne af en litteratursøgning efter indhold af restmonomerer i legetøj (og polymerer generelt), samt resultater fra undersøgelser af migration af restmonomerer fra polymerer. Der er fokus på de fem monomerer udvalgt i projektet (se kapitel 2). Indledningsvist beskrives teoretiske overvejelser omkring restmonomer og evt. migration af disse fra polymerer.

5.1 Teoretiske overvejelser omkring restmonomerer

Indledningsvist gennemgås teoretiske overvejelser omkring indhold i og migration af restmonomerer fra polymermaterialer.

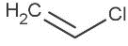
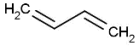
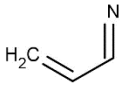
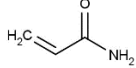
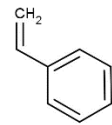
5.1.1 Fysisk/kemiske egenskaber for monomerer

Fysisk/kemiske parametre, såsom kogepunkt og opløselighed for de fem monomerer, der er i fokus i dette projekt, er listet i TABEL 10 nedenfor. Alle data er hentet fra ECHA's database over registrerede stoffer, medmindre andet er angivet.

Det er værd at bemærke, at mens vinylchlorid og butadien er gasser ved stuetemperatur, er akrylonitril og styren væsker ved stuetemperatur, og akrylamid et fast stof. Alle fem monomerer er ifølge EU's definition af flygtige organiske forbindelser (VOC) defineret som VOC, da alle har et kogepunkt under 250 °C (EU direktiv nr. 42, 2004).

Der er væsentlig forskel på vandopløseligheden af de fem monomerer. Hvor vandopløseligheden for akrylonitril og akrylamid er meget høj, er vandopløseligheden for styren og butadien omvendt lav. I teorien må det derfor forventes, at migration til vandige medier vil være lav for styren og butadien. Til gengæld er alle fem monomerer opløselige i ethanol (som bl.a. bruges som fødevarerimitant for fedtholdige fødevarer ved migrationsforsøg for fødevarekontaktmaterialer). Det vil sige, at migrationen af nogle af de fem monomerer i teorien kan være højere til fedtholdige væsker, såsom badevand tilsat badeolie eller barnesved tilsat solcreme. For akrylamid er opløseligheden i vandige medier dog højere end i ethanol (svarende til fedtholdige medier). For akrylonitril og vinylchlorid, der har en hhv. meget høj og høj opløselighed i vand, mangler der imidlertid data for at kunne vurdere til hvilket medie opløseligheden vil være størst. Nogle ældre observationer (Lickly et al., 1991) viser, at migration af akrylonitril til fede fødevarerimitanter såsom heptan er lavere end migration til vand under de samme betingelser. Omvendt er der identificeret data, der viser en meget høj opløselighed af akrylonitril i methanol (se TABEL 10). Generelt mangler der klare data på dette område.

TABEL 10. Fysisk/kemiske egenskaber for de fem monomerer

Monomer	Vinylchlorid	Butadien	Akrylonitril	Akrylamid	Styren
CAS Nr.	75-01-4	106-99-0	107-13-1	79-06-1	100-42-5
Kemisk navn	Chlorethylen	Buta-1,3-dien	Akrylonitril	Akrylamid	Styren
Struktur					
Molekylformel	C ₂ H ₃ Cl	C ₄ H ₆	C ₃ H ₃ N	C ₃ H ₅ NO	C ₈ H ₈
Tilstandsform (v. 20 °C)	Farveløs gas	Farveløs gas	Farveløs væske	Fast hvidt krystallinsk stof	Farveløs til gul-lig væske
Kogepunkt (v. 1013 hPa)	- 13,4 °C	- 4,4 °C	77,3 °C	192,6 °C ⁹	145 °C
Damptryk (v. 20 °C)	3330 hPa ¹⁰	2440 hPa ¹¹	115 hPa	2,3 hPa Sublimerer ved 85 °C	6,67 hPa
Vandopløselighed (v. 20 °C)	9,15 g/l Høj	0,735 g/l Lav	73 g/l Meget høj	2155 g/l (v. 30 °C) Meget høj	0,32 g/l (v. 25 °C) Lav
Opløselighed i ethanol (v. 30 °C)	Ingen data Er opløselig ¹²	Ingen data Er opløselig ¹³	Ingen data Er opløselig ¹⁴ Muligvis meget høj opløselighed, da opløselighed i methanol er 100 g/l ¹⁵	862 g/l Meget høj opløselighed	Ingen data Opløselig ^{16,17}

5.1.2 Indhold af monomerer – teoretiske overvejelser

Plastmaterialer (eller syntetiske gummimaterialer) består af makromolekyler, som danner plastmaterialet. Plastmaterialet er dannet ved en kemisk reaktion af de respektive monomerer – de såkaldte byggesten, som danner polymeren (makromolekyle), (Hahladakis et al., 2018). Det er forventeligt, at restmonomerer i plast altid vil være til stede i et eller andet omfang.

Der eksisterer flere teknikker til at reducere indholdet af restmonomerer, og flere af teknikkerne er der taget patent på. Araujo et al. (2002) inddeler teknikkerne i følgende kategorier:

- Kemiske metoder, hvor restmonomerer reagerer eller danner nye kemiske forbindelser, f.eks.:
 - Kemisk fjernelse med egnede kemiske forbindelser eller ion-bytter resin
 - Anvendelse af korrekt initiator eller katalysator
- Fysiske metoder, hvor restmonomerer fjernes fra polymeren ved f.eks.:
 - Fordampning (øget temperatur)

⁹ Ikke fundet i ECHA's database over registrerede stoffer. Fundet i TOXNET: <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/79-06-1>

¹⁰ Ifølge OECD SIDS rapport på vinylchlorid (<https://hvpchemicals.oecd.org/ui/handler.axd?id=c39b3fef-21c9-4d3d-a685-4698e7280ebc>)

¹¹ Ifølge EU RAR rapport på 1,3-butadien (<https://echa.europa.eu/documents/10162/1f512549-5bf8-49a8-ba51-1cf67dc07b72>)

¹² https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/vinyl_chloride#section=Solubility

¹³ https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_3-butadiene#section=Top

¹⁴ http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8764818.htm

¹⁵ <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/2545.htm>

¹⁶ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/styrene#section=Flash-Point>

¹⁷ <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2009.738>

- Ekstraktion med et solvent
- Elektromagnetisk stråling

Nogle af ovenstående teknikker anvendes direkte i samme reaktor som afslutning på polymeriseringsprocessen, mens andre teknikker – typisk de fysiske metoder – udføres efter polymeriseringsprocessen og kræver ekstra udstyr og er derved også dyrere. Ofte er det en kombination af flere teknikker, der anvendes til at reducere restmonomerindholdet i polymeren. Hvilke teknikker, der vil eller kan anvendes, vil afhænge af polymeren, da ikke alle polymere tåler f.eks. ekstra varme eller tryk. Det er således en kombination af flere parametre (polymerens egenskaber, polymerens holdbarhed, polymerens anvendelse osv.), der er betydende for, hvilke teknikker der anvendes til at reducere restmonomerindholdet. Endelig er der selvfølgelig økonomiske overvejelser i spil, da brug af flere teknikker giver større produktionsomkostninger, som skal sættes op mod de ønskede fysiske/kemiske egenskaber af polymeren. Det er uvist om eller hvilke af disse teknikker, der anvendes i forbindelse med produktion af plast til legetøj, men det er teknikker, som beskrives generelt anvendt i plastproduktion.

Generelt er det ønskeligt at reducere restmonomerindholdet, da tilstedeværelsen af restmonomerer kan resultere i f.eks. sammentrækning af polymeren i kogende vand, mulige misfarvninger forårsaget af oxidation af monomeren, lugtgener osv. (Araujo et al., 2002).

For vinylchlorid og butadien, der har et lavt kogepunkt (under 0 °C) og derved er gasser ved stuetemperatur, kan man baseret på teoretiske overvejelser formode, at evt. rester af disse monomerer let vil fordampe fra polymeren eller under de høje procestemperaturer ved støbning af polymeren, medmindre resterne er indkapslet i polymeren. Dette er til dels rigtigt, men også andre faktorer spiller ind. Opvarmning af plasten, f.eks. ved sprøjtestøbning, kan forventes at sænke indholdet af restmonomerer, men ikke nødvendigvis i særlig høj grad. Ved opvarmning stiger opløseligheden af de fleste stoffer, hvilket vil modvirke en eventuel afgang af monomerer med lavt kogepunkt og/eller højt damptryk. Samtidig kræver afgangningen, at der er volumen at afgasse til og et aftræk, så en eventuel afgangning ikke blot skaber en ligevægt, der modvirker frigivelsen af restmonomerer. Man kan ud fra teoretiske overvejelser med baggrund i reaktionskinetik forvente, at der vil være en sammenhæng mellem procestype og fjernelse af restmonomerer, hvor en sprøjtestøbning kan forventes at have sværere ved at fjerne restmonomerer pga. de lukkede værktøjer til formgivning, mens en blæst film (f.eks. til brug for oppusteligt legetøj af blødgjort PVC) med stor overflade i forhold til massen, lav godstykkelser og en proces, hvor der blæses en del luft forbi overfladen, kan forventes at have relativt lettere ved at fjerne restmonomerer.

5.1.3 Migration af monomerer – teoretiske overvejelser

Opløseligheden af monomerer i polymeren og monomerernes affinitet (dvs. tilbøjelighed til at binde med elektrostatiske kræfter) for polymeren er i reglen høj, så monomererne er som udgangspunkt svære at drive ud. Tommelfingerreglen er, at for en given polymer er monomeren det bedste solvent. Man kan derfor ikke forvente, at restmonomererne forsvinder helt over tid. Dette er dog ikke ensbetydende med, at indholdet af restmonomerer stiger med tiden. Som for alle kemiske processer vil der indstille sig en faseligevægt. Det kendes bl.a. fra kompositter, hvor man kan lugte styrenmonomerer, hvis man saver i glasfiberkompositter fra både og vindmøller, selv efter 20 års drift. Til f.eks. fødevarekontaktmaterialer anbefales det, at de additiver, der anvendes i plasten, er opløselige heri, men uopløselige i væsken/fødevaren, som plasten er i kontakt med. Herved minimeres migrationen (Hahladakis et al., 2018; Hansen et al., 2013).

Migrationsraten for organiske kemiske stoffer er afhængig af bl.a. molekylers størrelse og struktur. Små molekyler som monomerer vil typisk migrere hurtigere end større molekyler, idet

de også har et lavt kogepunkt (Hansen et al., 2013). Ifølge Hansen et al. (2013) vil nogle monomerer såsom vinylchlorid og butadien have en høj tendens til at migrere hurtigt, selv ved stuetemperatur.

Parametre som udgangskoncentration af monomeren i plasten, tykkelsen af plastemnet, krySTALLINITETEN af plasten og overfladestrukturen af plasten har alle en kompleks indflydelse på migrationsraten (Hansen et al., 2013). Restmonomerer i plast vil være i en fasebalance mellem atmosfære og plast, som de er opløst i. I begyndelsen, hvor koncentrationen af restmonomerer er højest, vil diffusionen til overfladen forventes at følge Ficks Lov (matematisk beskrivelse af migrationen). Det vil sige, at der som beskrevet ovenfor er en afhængighed af plasttypen (koncentrationen af monomeren i plasten), temperaturen og godstykkelsen på emnet. Over tid kan man forvente, at der vil indstille sig en ligevægt (mellem plasten og mediet) med en tilnærmelsesvis konstant koncentration af restmonomerer – vel at mærke, hvis der er tale om samme medie.

Tilstedeværelsen af en mobil fase, dvs. små molekyler som er flydende ved brugstemperaturen, vil hjælpe diffusionen af restmonomerer mod overfladen i det omfang, at der ikke er en atmosfære, der er mættet med restmonomererne. Den mobile fase kan bestå af blødgørere, opløste farvestoffer, parfume og meget andet. Dvs. at tilsætning af additiver til plast vil påvirke diffusionskoefficienten og dermed mængden, der migrerer fra plasten og migrationsraten (Genualdi et al., 2014). Rent teoretisk må det derfor forventes, at migrationen fra blød plast som f.eks. PVC vil være hurtigere end for faste plastprodukter, som f.eks. ABS.

5.1.4 Opsamling – teoretiske overvejelser

Teoretisk set er der følgende forhold, der gør sig gældende omkring restmonomerer i plast og migration af restmonomerer fra plast:

- Selve fremstillingsprocessen af polymeren er betydende for indholdet af restmonomerer. Det er muligt at reducere indholdet af restmonomerer i polymeren ved at styre procesbetingelserne og anvende efterfølgende processer, der kan reducere monomerindholdet, men der vil altid være en vis mængde restmonomer tilbage i polymeren.
- Fremstillingsmetoden af legetøjet (f.eks. sprøjtestøbning versus blæst film) kan være betydende for indholdet af restmonomerer i polymeren.
- Migrationen af restmonomerer fra polymeren følger teoretisk set Ficks Lov, dvs. at migrationen afhænger af bl.a. plasttype (udgangskoncentration), tid, temperatur, godstykkelse og eksponering for f.eks. væsker.
- Migrationen vil falde over tid, da koncentrationen af monomeren i plasten falder, og da der indstiller sig en ligevægt mellem monomerindhold i plasten og monomerindhold i migrationsmediet.
- Migrationen må forventes at være størst til det medie/væske, som monomeren er let opløselig i.

For de fem monomerer, der er i fokus i dette projekt, bør følgende teoretiske forhold være gældende baseret på de fem monomerers fysisk/kemiske egenskaber:

- Vinylchlorid og butadien har lavt kogepunkt og kan derfor forventes at forekomme i laveste niveauer som restmonomerer i deres respektive polymermateriale, men der er også andre faktorer, der vil påvirke migrationen, f.eks. forhold som godstykkelse (forskel på tynd film af PVC fra oppusteligt legetøj til en solid klods af ABS).
- Butadien og styren har en lav vandopløselighed og migration til vandige medier bør i teorien være lav.
- Omvendt er vandopløseligheden for akrylonitril og akrylamid meget høj, og her kan migrationen til vandige medier forventes at være højere.
- For alle monomerer gælder, at de er opløselige i ethanol (fedtholdige væsker). Da nogle monomerer er mere opløselige i ethanol end i vand kan der i teorien forekomme en migration under forhold som badevand tilsat babyolie eller i situationer, hvor solcreme spiller en rolle.

5.2 Eksisterende data på indhold af restmonomerer

I dette afsnit præsenteres de eksisterende data på indhold af restmonomerer i både legetøj og i plast generelt, som er identificeret i litteratursøgningen udført i dette projekt. Data er præsenteret samlet i TABEL 11.

5.2.1 Indhold af restmonomerer i legetøj

Der eksisterer meget få undersøgelser af indholdet af restmonomerer i legetøj. Abe et al. (2013) skriver, at de ved en søgning efter oplysninger om restmonomerindhold i ABS kun identificerede to tidligere undersøgelser (Ohno & Kawamura, 2010; Ohno et al., 2008), der beskriver dette forhold. Abe et al. (2013) skriver ligeledes, at de ved deres søgning ikke identificerede undersøgelser omkring restmonomerindhold i termoplastiske elastomerer som SEBS og SBS.

Et tidligere Miljøstyrelsesprojekt (Heckmann et al., 2015), der har undersøgt indhold af CMR-stoffer i legetøj, identificerede et indhold på 23 mg/kg (ppm) styren i en dinosaur-plastfigur til børn i alderen 1-3 år. Det er imidlertid ikke angivet, hvilken plasttype figuren er lavet af.

Litteratursøgningen for restmonomerer i plast ifm. legetøj viser imidlertid, at man er klar over, at der er restmonomerer i plasten, f.eks. som beskrevet af Naturskyddsföreningen (årstal ukendt). Man kan formode, at især de store producenter af legetøj i plast har løbende analyser for restmonomerer, og at viden om indholdet af restmonomerer i plast til legetøj derfor findes, men at der er tale om konfidentiel information.

Fordi der er tale om produkter, som produceres i bulk, kan råvarerne også være tilgængelige som bulkvarer, og fordi råvarepriser ligeledes er vigtige, kan man forvente, at plasten enten er af en kvalitet, der er godkendt til fødevarekontakt, eller en teknisk kvalitet. En råvaresøgning i UL Prospector databasen viste, at cirka halvdelen af de råvarer, der stod angivet til anvendelse i legetøj, også stod angivet til anvendelse til fødevarekontakt.

Nedenfor er resultaterne af de få undersøgelser, der er identificeret for legetøj, beskrevet, hvorefter mere generelle undersøgelser af plast til andre formål, som f.eks. fødevarekontakt, er beskrevet.

Via kontakten til TIE indleverede enkelte af legetøjsproducenterne også oplysninger om indhold af restmonomer i deres eget legetøjsmateriale. Disse oplysninger er også angivet nedenfor.

5.2.1.1 ABS

Abe et al. (2013) undersøgte 59 legetøjsprodukter af ABS på det japanske marked i 2011. I undersøgelsen fandt de styren i alle de 59 legetøjsprodukter af ABS, butadien i 52 af de 59 produkter og akrylonitril i 56 af de 59 produkter. Styren blev identificeret i langt de højeste mængder med koncentrationer mellem 71 og 2600 mg/kg og et gennemsnit på 928 mg/kg. Butadien blev identificeret i mængder mellem 0,04 og 5,3 mg/kg med et gennemsnit på 0,78 mg/kg og i mængder < 0,025 mg/kg (svarende til kvantificeringsgrænsen) for de 7 produkter, hvor butadien ikke blev identificeret. Akrylonitril blev identificeret i mængder mellem 0,42 og 55 mg/kg med et gennemsnit på 14 mg/kg og i mængder < 0,025 mg/kg (svarende til kvantificeringsgrænsen) for de 3 produkter, hvor akrylonitril ikke blev identificeret.

Ohno & Kawamura (2010) og Ohno et al. (2008) undersøgte 9 legetøjsprodukter af ABS på det japanske marked i 2004 til 2006. Butadien blev identificeret i alle 9 stykker legetøj i et indhold på mellem 0,06 og 1,03 mg/kg. Akrylonitril blev identificeret i alle 9 stykker legetøj i et indhold på mellem 5,4 og 43,6 mg/kg. Styren blev identificeret i alt legetøj i et indhold mellem 160

og 3570 mg/kg. Både restmonomerindholdet af butadien og akrylonitril i legetøjet var på niveau med de 13 produkter af ABS til fødevarekontakt, som blev analyseret i samme undersøgelse (butadien: 0,06 – 1,58 mg/kg; akrylonitril: 0,3 – 50,4 mg/kg).

Lv et al. (2015) undersøgte i alt 18 stykker legetøj af ABS-plast købt i Kina. Der blev målt et restmonomerindhold af styren på op til 1378 mg/kg.

Ifølge TIE (2018b) har en legetøjsproducent i årene 2012 til 2017 foretaget indholdsanalyser af restmonomerer i deres ABS-materiale til legetøj (undersøgt ved standarderne i EN 13130-serien¹⁸). Indholdet af styren blev målt til:

- 8 prøver indeholdt mellem 1,3 og 91 mg styren/kg (middelværdi 68,9 mg/kg)
- 12 prøver indeholdt mellem 110 til 270 mg/kg (middelværdi 148 mg/kg)
- 12 prøver indeholdt mellem 430 til 640 mg/kg (middelværdi 522,7 mg/kg)
- 10 prøver indeholdt mellem 830 til 1900 mg/kg (middelværdi 1301,5 mg/kg)

Nogle af de samme prøver som ovenfor listet blev også analyseret for butadien (TIE, 2018b).

Her var resultaterne:

- 9 prøver indeholdt ikke butadien (detektionsgrænse 0,01 mg/kg)
- 7 prøver indeholdt mellem 0,06 og 0,76 mg butadien/kg (middelværdi 0,29 mg/kg)
- 5 prøver indeholdt mellem 1 og 5 mg/kg

Nogle af de samme prøver som ovenfor listet blev også analyseret for akrylonitril (TIE, 2018b).

Her var resultaterne:

- 16 prøver indeholdt ikke akrylonitril (detektionsgrænse 0,01 mg/kg)
- 3 prøver indeholdt mellem 0,1 og 0,11 mg akrylonitril/kg (middelværdi 0,1 mg/kg)
- 10 prøver indeholdt mellem 1,8 og 14 mg/kg (middelværdi 7,7 mg/kg).

I alt 20 af disse ovenstående prøver af ABS blev også analyseret for migration af hhv. akrylonitril, butadien og styren (beskrives senere i afsnit 5.3.1.1).

5.2.1.2 PVC

TIE (2018b) angiver, at en legetøjsproducent har haft undersøgt indholdet af vinylchlorid i deres PVC-materiale, og at indholdet af vinylchlorid i alle tests (ikke angivet hvor mange) ligger under detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg. Der er ikke data for migration.

5.2.1.3 PS

TIE (2018b) angiver, at en legetøjsproducent har haft undersøgt indholdet af styren i deres HIPS-materiale, og at indholdet af styren i alle tests (ikke angivet hvor mange) ligger mellem 50 og 500 mg/kg. Der er ikke data for migration.

5.2.1.4 Termoplastiske elastomere (SEBS, SBS)

Abe et al. (2013) undersøgte 12 legetøjsprodukter af termoplastiske elastomerer (angivet som bestående af SEBS og SBS) på det japanske marked i 2011. Undersøgelsen konkluderede, at niveauet af restmonomerer fra legetøjsprodukterne af termoplastiske elastomerer var langt lavere end restmonomerniveauet af legetøjet af ABS, der ligeledes blev analyseret i samme undersøgelse. Styren blev identificeret i 5 af 12 legetøjsprodukter i niveauer på 0,2 til 0,5 mg/kg og med et gennemsnit på 0,3 mg/kg (detektionsgrænsen var 0,2 mg/kg). Butadien blev ikke identificeret i nogle af de 12 legetøjsprodukter (detektionsgrænsen var 0,1 mg/kg).

TIE (2018b) angiver, at en legetøjsproducent har haft undersøgt indholdet af styren i årene 2012 til 2015 i deres SEBS-materiale. I alt blev 13 forskellige produkter/analyser foretaget, og

¹⁸ DS/EN 13130-serien omhandlende "Materialer og genstande i kontakt med fødevarer - Plastudgangsstoffer med restriktioner".

der blev kun identificeret styren i en af dem i et indhold på 1,1 mg/kg. De resterende værdier var under detektionsgrænsen på 0,05 mg/kg.

Abe et al. (2013) undersøgte 2 legetøjsprodukter af gummi (angivet som bestående af SBR, dvs. SBS) på det japanske marked i 2011. Undersøgelsen konkluderede, at niveauet af restmonomerer fra legetøjsprodukterne af gummi var langt lavere end restmonomerniveauet af legetøjet af ABS, der ligeledes blev analyseret i samme undersøgelse. Der blev ikke identificeret hverken styren eller butadien i de 2 legetøjsprodukter af SBR-gummi, som blev analyseret. Detektionsgrænsen var 0,1 mg/kg.

5.2.2 Indhold af restmonomerer i plast

Herunder præsenteres data, hvor der er identificeret et indhold af restmonomerer i plast til andre formål end legetøj. Det er mest fødevarekontaktmaterialer eller PVC til vandrør, der foreligger data for.

5.2.2.1 ABS

En undersøgelse af restmonomerer i ABS på køkkenudstyr i Japan (Abe et al., 2014) viste et restmonomerindhold på max. 2000 mg/kg for styren, 0.06 til 1.7 mg/kg for butadien og 0.15 - 20 mg/kg for akrylonitril. Det omtrentlige indhold af akrylonitril bakkes op af en anden undersøgelse (Poustkova et al., 2007).

Genualdi et al. (2014) har målt styrenindholdet i 24 forskellige produkter til fødevarekontakt. Værdien for ABS lå på 3042 mg/kg (1 produkt). De resterende 23 produkter var af PS (beskrevet i afsnit 5.2.2.3 nedenfor).

Lickly et al. (1991) har undersøgt restmonomerindhold og migration fra ABS til fødevaresimulerende væsker (dvs. vand og 8 % ethanolopløsning). Der blev anvendt specialfremstillede små runde plader af ABS til forsøgene. Restmonomerindholdet af akrylonitril lå på mellem 3 og 49 mg/kg for de 7 undersøgte produkter.

5.2.2.2 PVC

ECVM (The European Council of Vinyl Manufactures) blev kontaktet via PVC Informationsrådet i Danmark. ECVM satte tilbage i 1995 nogle generelle standarder for deres produktion af PVC og herunder standarder for mængden af rest af monomeren vinylchlorid i det færdige PVC-materiale. Kravene, der blev sat dengang, var:

- 5 g/ton vinylchlorid som rest i PVC til generelle formål, svarende til 5 mg/kg eller 5 ppm
- 1 g/ton vinylchlorid som rest i PVC til brug til fødevarer eller til medicinske formål, svarende til 1 mg/kg eller 1 ppm.

ECVM oplyser, at i dag er indholdet af restmonomer i PVC produceret i Europa under 1 ppm (1 mg/kg), da alle europæiske producenter producerer efter den strengeste standard i dag. ECVM oplyser desuden, at restmonomerindholdet af vinylchlorid yderligere reduceres – typisk med en faktor 5-10, når PVC-råvare bruges til fremstilling af PVC-produkter. Ved disse niveauer af restmonomerindhold vil migration af vinylchlorid ikke være måleligt ifølge ECVM. Dette er dog gældende for PVC fremstillet i Europa og ikke nødvendigvis i legetøj af PVC fremstillet i Kina.

Berens & Daniels (1976) har analyseret både indhold og migration af vinylchlorid fra ældre PVC-rør, der var mellem 6 og 12 måneder gamle. Fire forskellige prøver af ældre PVC-rør indeholdt hhv. 22, 29, 177 og 292 mg vinylchlorid/kg PVC-rør. Niveauerne af restmonomeren vinylchlorid ligger en del højere i denne ældre undersøgelse, end hvad der er standarden i dag ifølge industrien. Det kan skyldes, at der er tale om en ældre undersøgelse fra før den tid, hvor der kom viden om og fokus på vinylchlorid som kræftfremkaldende stof.

Dette bekræftes af Borrelli et al. (2005), der beskriver den historiske udvikling af restmonomerindhold i PVC i USA. I 1977 blev der netop pga. de nyopdagede kræftfremkaldende egenskaber af vinylchlorid sat en grænseværdi på 10 ppm vinylchlorid som restmonomerindhold i PVC til rør. I 1980'erne var restmonomerindholdet under 8,5 ppm for alle typer af PVC ifølge producenterne, og i år 2000 lå restmonomerindholdet af vinylchlorid mellem 0,09 og 3 ppm med et gennemsnit på under 1 ppm for de fleste PVC typer. Borrelli et al. (2005) refererer ligeledes til en undersøgelse af fødevarekontaktmaterialer fra 2003, hvor restmonomerindholdet typisk lå under 5 ppb (dvs. 0,005 ppm).

5.2.2.3 PS

Et sikkerhedsdatablad på plastmateriale modtaget fra en producent af legetøj angiver, at indholdet af styren i polystyren (HIPS) er < 0,08 % eller maksimalt 800 mg/kg.

Tilsvarende er der identificeret et sikkerhedsdatablad fra en producent af ekspanderet PS (EPS), som angiver et maksimalt restmonomerindhold af styren på 0,2 % eller maksimalt 2000 ppm. Denne EPS er dog ikke specifikt angivet som anvendt til legetøj, men til isolering eller emballering (Dyplast, 2018). Det må antages, at restmonomerindholdet i opskummet PS, dvs. EPS, vil være anderledes end i fast PS. Lin et al. (2016) har foretaget enkelte målinger på EPS-beholdere til fødevarekontakt og angiver et restmonomerindhold af styren på 178 mg/kg. I samme undersøgelse blev der undersøgt EPS-beholdere af genanvendt EPS (også til fødevarekontakt), og koncentrationen af styren var en anelse højere (189 mg/kg) i det genanvendte EPS fremfor virgint EPS – men der er ikke tale om signifikante forskelle.

Amirshaghghi et al. (2011) undersøgte indhold og migration af styren fra PS-tallerkener ned-sunket i en vandig 10 % ethanol opløsning, som anvendes som fødevaresimulant for olie/vand-emulsioner. Udgangskoncentrationen af styren monomer blev målt til 224 mg/kg i gennemsnit og med et maksimalt indhold på 625 mg/kg. Forfatterne angiver, at denne indholdskoncentration af restmonomer er forholdsvis lav.

Genualdi et al. (2014) har målt styrenindholdet i 24 forskellige produkter til fødevarekontakt. Indholdet af styrenmonomer blev målt i flere typer af PS: XPS (ekstruderet PS-skum), EPS-skum, HIPS (High Impact PolyStyrene) og GPPS (General-Purpose PolyStyrene). Værdierne for XPS lå mellem 222 og 350 mg/kg (3 produkter), værdierne for EPS lå mellem 34 og 48 mg/kg (2 produkter), værdierne for HIPS lå mellem 9,3 og 2866 mg/kg (17 produkter) og værdien for GPPS lå på 771 mg/kg (1 produkt). Gennemsnitligt indhold af styren var 340 mg/kg i de 24 produkter (1 produkt var af ABS).

Miljøstyrelsens LOUS-projekt om styren (Kjølholt et al., 2014) refererer til bl.a. Gelbke et al. (2014) hvori flere internationale kemivirksomheder angiver, at mængden af styrenmonomer kan være op til 500 mg/kg PS.

FDA (2015) foretog i 2011 og 2012 en undersøgelse af restmonomerindholdet af forskellige typer af PS på det amerikanske marked: GPPS, HIPS, PS-skum og EPS-skum, som alle blev anvendt til fødevarekontaktmaterialer. Undersøgelsen blev gennemført ved anonyme spørgeskemaundersøgelser til producenter af PS og ikke via analyser. Styrenindholdet i PS til fødevarekontakt på det amerikanske marked lå mellem 71 og 1219 ppm, men med små forskelle imellem de forskellige PS-typer: GPPS (153 – 1079 ppm), HIPS (207 – 1219 ppm), PS-skum (345 – 718 ppm) og EPS-skum (71 – 586 ppm). Der er således ikke nogen synlig forskel i restmonomerindhold af styren i opskummet PS fremfor ikke-opskummet PS.

ILSI (2017) samler op på en række undersøgelser af styrenmonomer i PS til fødevarekontakt og angiver, at selvom restindholdet af styrenmonomer kan være forholdsvis højt – omkring 500 ppm og i nogle tilfælde så højt som 1000 ppm, er migrationen til fødevaren forholdsvis lille, dvs. i størrelsesordenen 10 ppb med maksimale værdier på 200 ppb (µg/kg).

5.2.2.4 NBR

I en artikel – formentlig skrevet af firmaet Bayer selv – er der listet en række målinger på indhold af restmonomer af akrylonitril i NBR-gummi fremstillet af Bayer. Indholdsværdierne for akrylonitril ligger på mellem 0,4 og 2,9 mg/kg i fem forskellige NBR-kvaliteter (Coster et al., 2003).

5.2.3 Opsamling på data omkring indhold af restmonomerer i plast

TABEL 11 nedenfor er en opsamling af de data, der er beskrevet i teksten ovenfor.

Det er værd at bemærke, at det ikke er lykkedes at identificere data for indhold af restmonomeren akrylamid. Dette kan hænge sammen med, at det analysemæssigt ikke er nemt at analysere for akrylamid i faste materialer. Det har således heller ikke været muligt i dette projekt at foretage kemiske indholdsanalyser af akrylamid, da dette er en analyse, som Eurofins ikke udfører, fordi den analysemæssigt er udfordrende pga. interferens. Det er dermed ikke muligt at sikre en korrekt kvantificering af indholdet af akrylamid ved analysen.

TABEL 11. Opsamling vedr. indhold af restmonomerer i tilhørende polymer

Monomer	Polymer	Restindhold af monomer mg/kg (ppm)	Kommentar / reference
Vinylchlorid	PVC	< 0,1	Analyser på legetøjsmateriale TIE, 2018b
Vinylchlorid	PVC	Max. 1	Indhold i europæisk produceret PVC-råmateriale. ECVI, 1995.
Vinylchlorid	PVC	22 - 292	Berens & Daniels, 1976 BEMÆRK: Gamle data
Vinylchlorid	PVC	< 0,005	Fødevarekontaktmaterialer Borrelli et al., 2005
Butadien	ABS	< 0,01 – 5	Analyser på legetøjsmateriale TIE, 2018b
Butadien	ABS	0,06 – 1,7	Fødevarekontaktmaterialer Abe et al., 2014
Butadien	ABS	< 0,025 – 5,3 Gns. 0,78	Analyser på legetøjsprodukter Abe et al., 2013
Butadien	ABS	0,06 – 1,03	Analyser på legetøjsprodukter Ohno & Kawamura, 2010
Butadien	ABS	0,06 – 1,58	Fødevarekontaktmaterialer Ohno & Kawamura, 2010
Butadien	SBS	< 0,1 Ikke identificeret	Analyser på legetøjsprodukter Abe et al., 2013
Butadien	SBR/SBS	< 0,1 Ikke identificeret	Analyser på legetøjsprodukter Abe et al., 2013
Akrylonitril	ABS	< 0,01 – 14	Analyser på legetøjsmateriale TIE, 2018b
Akrylonitril	ABS	0,15 – 20	Fødevarekontaktmaterialer Abe et al., 2014
Akrylonitril	ABS	< 0,025 – 55 Gns. 14	Analyser på legetøjsprodukter Abe et al., 2013
Akrylonitril	ABS	5,4 – 43,6	Analyser på legetøjsprodukter Ohno & Kawamura, 2010

Monomer	Polymer	Restindhold af monomer mg/kg (ppm)	Kommentar / reference
Akrylonitril	ABS	0,3 – 50,4	Fødevarekontaktmaterialer Ohno & Kawamura, 2010
Akrylonitril	ABS	3 – 49	Lickly et al., 1991
Akrylonitril	NBR	0,4 – 2,9	Coster et al., 2003 (industriel artikel)
Styren	Ukendt	35	Analyse på legetøjsfigur af plast i DK Heckmann et al., 2015
Styren	ABS	1,3 - 1900 Gns. 69 – 1302	Analyser af forskellige serier af legetøjsmateriale TIE, 2018b
Styren	ABS	2000	Fødevarekontaktmaterialer Abe et al., 2014
Styren	ABS	71 – 2600 Gns. 928	Analyser på legetøjsprodukter Abe et al., 2013
Styren	ABS	160 og 3570	Analyser på legetøjsprodukter Ohno et al., 2008
Styren	ABS	3042	Fødevarekontaktmaterialer Genualdi et al., 2014
Styren	ABS	Max. 1378	Analyser på legetøjsprodukter Lv et al., 2015
Styren	SEBS	< 0,05 – 1,1	Analyser på legetøjsmateriale TIE, 2018b
Styren	SEBS/SBS	< 0,2 – 0,5	Analyser på legetøjsprodukter (5 ud af 12) Abe et al., 2013
Styren	SBR/SBS	< 0,1 Ikke identificeret	Analyser på legetøjsprodukter Abe et al., 2013
Styren	PS	Max. 800	Sikkerhedsdatablad fra producent af PS til legetøj
Styren	PS	Max. 625 Gns. 224	Fødevarekontaktmaterialer Amirshaghghi et al., 2011
Styren	PS	Max. 500	Oplysninger fra producenter Gelbke et al. (2014) i Kjølholt et al., 2014
Styren	PS	Ca. 500 til max. 1000	Opsamling på fødevarekontaktmaterialer ILSI, 2017
Styren	PS-skum	345 – 718	Fødevarekontaktmaterialer FDA, 2015
Styren	HIPS	50 – 500	Analyser på legetøjsmateriale TIE, 2018b
Styren	HIPS	9,3 - 2866	Fødevarekontaktmaterialer Genualdi et al., 2014
Styren	HIPS	207 – 1219	Fødevarekontaktmaterialer FDA, 2015
Styren	EPS	Max. 2000	Sikkerhedsdatablad for opskummet PS til brug for isolering og emballering. Dyplast, 2018.
Styren	EPS	33,7 – 47,8	Fødevarekontaktmaterialer Genualdi et al., 2014

Monomer	Polymer	Restindhold af monomer mg/kg (ppm)	Kommentar / reference
Styren	EPS	71 – 586	Fødevarekontaktmaterialer FDA, 2015
Styren	EPS	178 (nyvare) 189 (genanvendt)	Fødevarekontaktmaterialer Lin et al., 2016
Styren	XPS	221,8 – 349,5	Fødevarekontaktmaterialer Genualdi et al., 2014
Styren	GPPS	771	Fødevarekontaktmaterialer Genualdi et al., 2014
Styren	GPPS	153 - 1079	Fødevarekontaktmaterialer FDA, 2015

Niveauerne af indholdet af de fire andre restmonomerer er identificeret til:

- Vinylchlorid i PVC: < 0,005 til 1 mg/kg, hvis man ser bort fra de ældre data fra 1970'erne
- Butadien:
 - I ABS: < 0,01 til 5,3 mg/kg
 - I SBS: < 0,1 (ikke identificeret)
- Akrylonitril:
 - I ABS: < 0,01 til 55 mg/kg
- Styren:
 - I ABS: 71 til 3042 mg/kg
 - I SEBS/SBS: < 0,2 til 1,1 mg/kg
 - I PS/HIPS: 9,3 til 2866 mg/kg

Dette betyder, at niveauerne af de tre monomerer vinylchlorid, butadien og akrylonitril generelt er lavt og ligger på ppm-niveau, hvorimod restmonomerindholdet af styren generelt ligger væsentlig højere og kan være op til 100 til 1000 gange højere. Maksimale værdier af styren kan være op til ca. 0,3 % (3000 ppm), men ligger gennemsnitligt på omkring 0,05 til 0,1 % (500 til 1000 ppm).

Det er desuden værd at bemærke, at restmonomerindholdet i gummimaterialerne SEBS og SBS generelt er meget lave og i de fleste tilfælde ikke detekterbare i forhold til tilsvarende restmonomerindhold i de andre plasttyper (ABS, PS).

Generelt findes der rigtig mange data for restindhold af styren i forskellige materialer (ABS, forskellige former for PS og gummimaterialer som SEBS og SBS/SBR). Der er dog flest data for indhold af styren i ABS og PS og ikke så mange data for gummimaterialerne SEBS og SBS/SBR. Der er identificeret enkelte undersøgelser af restmonomerindholdet af butadien og akrylonitril – igen primært på ABS og kun få data for gummimaterialerne (SBS/SBR og NBR). Derimod er det få data, der er identificeret for restmonomerindholdet af vinylchlorid i PVC.

Niveauerne for restmonomerindholdet i legetøj ser ikke ud til at være meget anderledes end de andre niveauer af restmonomerindhold, der er identificeret ved litteratursøgningen for de forskellige monomerer.

Hvis der sammenlignes med den grænseværdi på 1 mg/kg for indhold, som ANEC foreslår for hhv. vinylchlorid, butadien og akrylonitril, ses det, at grænseværdien for vinylchlorid ser ud til at blive overholdt (men der er få data), hvorimod der forekommer målinger for både butadien og akrylonitril, der overstiger den foreslåede grænseværdi – også for legetøj. For styren har ANEC ikke foreslået en indholdsgrense, men derimod en migrationsgrænseværdi, som diskuteres i afsnit 5.3.

Hvorvidt det giver mening at sætte en grænseværdi for indhold af restmonomeren akrylamid i legetøj, hvis der p.t. er problemer med en pålidelig analysemetode for indholdet af akrylamid i faste materialer, skal diskuteres og undersøges nærmere – men er ikke en del af dette projekt.

5.3 Eksisterende data på migration af restmonomerer fra plast

I dette afsnit præsenteres de eksisterende data på migration af restmonomerer fra både legetøj og fra plast generelt, som er identificeret i litteratursøgningen udført i dette projekt. Et resume af disse data er præsenteret samlet i TABEL 12.

5.3.1 Migration af restmonomerer fra legetøj

Ligesom der er få undersøgelser omkring indhold af restmonomerer i legetøj, er der identificeret endnu færre undersøgelser, som måler migrationen af restmonomerer fra legetøj. De få undersøgelser, der er identificeret, er præsenteret nedenfor.

5.3.1.1 ABS

Abe et al. (2013) undersøgte 59 legetøjsprodukter af ABS på det japanske marked. De målte restmonomerindhold (akrylonitril, butadien og styren) på alle 59 produkter og udvalgte de 10 produkter med højest indhold af restmonomerer til migrationsanalyser. Migrationen blev foretaget ved 40 °C i 30 min til vand. Af de tre restmonomerer fra ABS blev der kun analyseret for styren og akrylonitril, da indholdet af butadien var lavt (max. 5,3 mg/kg). Styren blev identificeret i migrationsvæsken i 9 ud af de 10 produkter i en koncentration mellem 6 og 40 µg/l, hvorimod akrylonitril kun blev identificeret i migrationsvæsken fra 1 ud af 10 produkter i en koncentration på 3 µg/l. Kvantificeringsgrænsen var 1 µg/l for styren og 3 µg/l for akrylonitril. For akrylonitril var det produktet med højest indhold af akrylonitril (55 mg/kg), hvor der blev målt en migration på detektionsgrænsen (3 µg/l). Abe et al. (2013) påpeger, at migrationen til børns spyt fra ABS-legetøj vil være lavere i virkeligheden end det de måler, idet de ved analyserne har tilsat små mængder af methanol som opløsningsmiddel for den anvendte interne standard. Dette kan betyde, at styren og akrylonitril har migreret ud i vandet via det tilsatte methanol og dermed har medvirket til en øget migration.

Lv et al. (2015) undersøgte i alt 18 stykker legetøj af ABS-plast købt i Kina. For et af legetøjsprodukterne blev migrationen af styren til både sved og spyt undersøgt ved 37 °C. Migrationen blev målt ved mange tidspunkter og steg indtil efter 120 timers migration, hvor det så ud til, at en ligevægt blev nået. Migrationen til spyt var en anelse højere end migrationen til sved ved alle eksponeringstider, men der var alt i alt ikke den store forskel på migration til spyt fremfor sved. Restmonomerindholdet af styren i ABS var målt til 1378 mg/kg, og migration til spyt var 2,87 mg/kg efter 120 timer, hvorimod migrationen til sved var 2,78 mg/kg. Værdierne ved kortere eksponeringstid er ikke angivet i artiklen, men kun afbildet grafisk. Migration til både spyt og sved ser ud til at ligge under 0,250 mg/kg for et par timers eksponering.

Samme legetøjsproducent, som ifølge TIE (2018b) i årene 2012 til 2017 foretog indholdsanalyser af restmonomerer i deres ABS-materiale til legetøj, undersøgte også migration (via standarderne i EN 13130-serien, dvs. migration til 10 % ethanol-opløsning og 3 % eddikesyre-opløsning – i begge tilfælde ved 24 timer ved 40 °C).

- For fire prøver med indhold af styren mellem 51 og 160 mg/kg blev der analyseret for migration af styren til 10 % ethanol. Resultatet var, at der ikke var migration af styren over detektionsgrænsen på 0,01 mg/liter.
- For 20 prøver blev der analyseret for migration af styren, butadien og akrylonitril til 3 % eddikesyre. Indholdet af styren i de 20 prøver var mellem 1,3 og 1100 mg/kg, indholdet af butadien var mellem 0,07 og 3,1 mg/kg, og indholdet af akrylonitril var mellem 1,8 og 9 mg/kg. Resultatet var, at der ikke blev identificeret en migration af nogen af monomererne i nogen af prøverne (detektionsgrænsen var 0,01 mg/liter).

5.3.1.2 SEBS

Samme legetøjsproducent, som ifølge TIE (2018b) i årene 2012 til 2015 foretog indholdsanalyse af restmonomeren styren i deres SEBS-materiale til legetøj, undersøgte også migration (via standarderne i EN 13130-serien, dvs. migration til 3 % eddikesyre-opløsning i 24 timer ved 40 °C). Der blev kun foretaget en migrationsanalyse på det produkt, hvor der blev identificeret et indhold af styren (på 1,1 mg/kg). Der blev ikke identificeret migration over detektionsgrænsen på 0,01 mg/liter.

5.3.2 Migration af restmonomerer fra plast

Herunder præsenteres data, der er identificeret på migration af restmonomerer fra plast til andre formål end legetøj. Det er mest for fødevarekontaktmaterialer eller for PVC til vandrør, at der foreligger data. Resultaterne er resumeret i TABEL 12.

5.3.2.1 ABS

Lickly et al. (1991) har undersøgt restmonomerindhold og migration fra ABS til fødevarerelaterende væsker (dvs. vand og 8 % ethanolopløsning). Der blev anvendt specialfremstillede små runde plader af ABS til forsøgene. Restmonomerindholdet af akrylonitril lå på mellem 3 og 49 mg/kg for de 7 undersøgte produkter. Migrationen af akrylonitril var størst fra produkterne med størst indhold af restmonomer. Der var ikke væsentlig forskel på migrationen til vand og til 8 % ethanolopløsning – migrationen lå her på nogenlunde samme niveau. Migrationen af akrylonitril steg med stigende eksponeringstid og stigende temperatur. Migrationen af akrylonitril varierede fra < 25 µg/liter (49 °C, 24 timer) til 2594 µg/liter (49 °C, 10 dage). Lickly et al. (1991) angiver desuden, at deres observationer tyder på, at migration af akrylonitril fra ABS-materiale til fede fødevarerelaterende simulanser såsom heptan var lavere end migration til vand under de samme betingelser.

5.3.2.2 PVC

En undersøgelse af migrationen af vinylchlorid fra PVC (Benfenati et al., 1991) viste en migration på 13 til 83 ppt med et gennemsnit på 48 ppt (0,048 ppb) til flaskevand. Denne undersøgelse viste også, at der var en klar sammenhæng mellem koncentrationen af vinylchlorid i flaskevandet, og antallet af dage vandet har stået i flasken: jo længere tid desto højere koncentration af vinylchlorid i vandet.

En undersøgelse af migration af vinylchlorid fra PVC (Al-Malack et al., 2000) fra PVC-rør (uden blødgørere) viste en migration af vinylchlorid til vand på maksimalt 2,5 ppb (svarende til 0,11 µg til 44 ml vand). Migrationen blev undersøgt ved forskellige temperaturer (5, 22, 35 og 45 °C), ved forskellige pH (4, 5, 6, 7 og 9) og ved forskellige niveauer af opløst tørstof (TDS – Total Dissolved Solids: 2, 160 og 2670 mg/l). Migrationen blev målt efter forskellige dage varierende fra 0 til 30 dage. Resultatet var, at der var ingen målbar migration af vinylchlorid ved temperaturer under 45 °C. Kun ved 45 °C blev der identificeret en migration af vinylchlorid, som steg med tiden og nåede sit højeste niveau efter 30 dage. Stigningen i migrationen af vinylchlorid fra 15 dage og til 30 dage var minimal. Undersøgelserne viste, at migrationen af vinylchlorid var højere ved lavere pH (pH=5) og tydede på, at en sur pH-værdi gjorde vandet mere ætsende, hvilket kan have resulteret i en højere migration af vinylchlorid. Undersøgelsen

viste desuden, at migration af vinylchlorid steg med øget indhold af opløst tørstof (TDS) i vandet.

En senere undersøgelse fra Al-Malack (2004) også på PVC-rør viste, at migrationen af vinylchlorid steg markant, når PVC-rør var udsat for en relativ høj intensitet af UV-lys. Efter 14 dages eksponering (ved 35 °C) ved høj intensitet af UV-lys steg migrationen til 2,3 µg/liter vand (2,3 ppb). Sammenlignet med den tidligere undersøgelse (Al-Malack et al., 2000) var der ingen målelig migration ved 35 °C. PVC udsat for UV-lys øger derved migrationen. Al-Malack (2004) angiver, at UV-lyset, der blev anvendt, ikke simulerede sollys.

Berens & Daniels (1976) har analyseret både indhold og migration af vinylchlorid fra ældre PVC-rør, der var mellem 6 og 12 måneder gamle. Fire forskellige prøver af ældre PVC-rør blev fyldt med vand, og de stod i hhv. 3, 7 eller 14 dage ved 23 °C, hvorefter vandprøven blev analyseret for indhold af vinylchlorid. Selvom der var få prøver, var der en klar tendens til at jo højere monomerindhold i PVC'en som udgangspunkt, desto højere var migrationen. Desuden steg migrationen med stigende eksponeringstid. Migrationsværdier blev målt til mellem 0,006 og 0,113 mg/kg i vandet, svarende til mellem 6 og 113 ppb. Disse niveauer af restmonomeren vinylchlorid ligger en del højere i denne ældre undersøgelse end, hvad andre nyere undersøgelser viser. Det kan skyldes, at der er tale om en ældre undersøgelse fra før den tid, hvor der kom viden om og fokus på vinylchlorid som kræftfremkaldende stof.

Et andet studie (Walter et al., 2011) omkring migration af vinylchlorid til drikkevand fra PVC-rør undersøgte forskellen i migration mellem nye og gamle PVC-rør. Der var stort set samme migration af vinylchlorid fra 25 år gamle og 2 år gamle PVC-rør, når de så på korttidseksponering (dvs. et par dage), men efter 2 måneder var der en langt større migration fra de nye PVC-rør sammenlignet med de gamle PVC-rør. Dog var der et enkelt af de ældre PVC-rør, der viste en hel anden tendens (> 200 ng/liter efter 7 dage), men forfatterne tilskriver det enten som værende et producentspecifikt resultat, eller at der sad rust på dette PVC-rør, som har påvirket migrationen. Migrationen fra PVC-rør lå mellem < 6 – 20 ng/liter efter et par timers migration til vand (5 – 8 timer), hvorimod migrationen nåede op på et maksimalt niveau på omkring 300 ng vinylchlorid per liter efter langtidseksponering på over 700 dage.

Hvis PVC'en indeholder blødgørere, viser et andet studie, at migrationen af vinylchlorid reduceres (Demertzis & Kontominas, 1986). Disse resultater er imidlertid i modstrid med de teoretiske overvejelser præsenteret af Genualdi et al. (2014) om, at indhold af additiver såsom blødgørere potentielt kan forøge migrationen. Forsøg med ekstraktion af vinylchlorid på en teknisk kvalitet af PVC efter 30 dages eksponering for sollys viste 2,5 µg/l vinylchlorid i ekstraktionsvæsken (Al-Malack & Sheikheldin, 2001).

ECVM (The European Council of Vinyl Manufactures) har oplyst, at med den mængde restmonomer (vinylchlorid), der forekommer i PVC-produkter på det europæiske marked – vel at mærke fremstillet med europæisk fremstillet PVC – vil der ikke være en målelig migration af vinylchlorid fra produkterne. ECVM pointerer dog, at legetøj i dag primært importeres uden for Europa og derfor formentlig også vil være fremstillet af ikke-europæisk PVC.

5.3.2.3 PS

En undersøgelse (Saim et al., 2012) af migration af styren fra kopper af polystyren (PS) angiver, at migration af styren fra PS-kopper tidligere har været observeret så høj som 0,025% af det totale styren indhold ved blot et enkelt brug af koppen til kolde eller varme drikke. Det angives i undersøgelsen, at fedtindhold, temperatur og kontakttid er de mest almindelige parametre, der tidligere har været omtalt, når forbrugerens eksponering for styren skulle undersøges. Saim et al. (2012) foretog selv en række analyser ved forskellige temperaturer af væsken i PS-koppen (13, 30, 55, 80 og 97 °C), i kombination med forskellige pH-værdier (4, 5, 6, 7 og 8) og for forskellige kontakttider (6, 35, 78, 120 og 149 minutter), dvs. tiden hvor væsken er i

PS-koppen. I alt blev der foretaget 20 forsøg med tilfældige kombinationer af ovenstående temperatur, pH-værdi og kontakttid. Væsken – i alt 100 ml, der blev anvendt i PS-koppen, var afioniseret vand, og der blev anvendt eddikesyre eller ammoniakopløsning til at justere til korrekt pH. Den målte mængde af styren i vandet varierede fra 0,3 til 4,2 µg/liter (ppb). Resultaterne blev analyseret i forhold til signifikans, og undersøgelsen konkluderede, at migrationen af styren var stærkt afhængig af temperaturen af væsken i koppen, hvilket forfatterne konkluderer stemmer overens med tidligere undersøgelser. En højere udgangstemperatur af væsken resulterede i en højere koncentration af styren i væsken og dermed i en højere migration. Der var ikke samme stærke korrelation mellem migration og pH eller migration og kontakttid. Undersøgelsen konkluderer dog ligeledes, at i en sur væske (pH 5) stiger migrationen af styren signifikant med temperaturen, dvs. at kombinationen sur væske og høj temperatur gav den højeste migration af styren.

Samme forhold, dvs. at højere temperatur af væsken giver en højere migration, ses af en ældre undersøgelse (Tawfik & Huyghebaert, 1998), der har undersøgt migration af styren fra PS-kopper og beholdere til en række fødevarer og fødevarevæsker under forskellige betingelser. Desuden ses en højere migration til fedtholdige fødevarer og til ren ethanol, sammenlignet med migration til vand. Migrationen af styren varierede fra < 1 µg/kg (ved max. 3 døgns eksponering ved 4 °C eller max. 2 timers eksponering ved 40 °C) til 343 µg/kg (til ren ethanol ved 100 °C i 1 time).

Samme forhold bekræftes af en senere undersøgelse af El-Ziney & Tawfik (2016), hvor højeste migration af styren fra PS fødevarekontaktmaterialer ses ved høje temperaturer, længere eksponeringstider og ved migration til fedtholdige fødevarer. Højeste migration blev målt til 102 µg/kg til smør (opbevaret ved 4 °C i 60 dage).

Hahladakis et al. (2018) refererer til en række undersøgelser af migration af forskellige additiver i plast. Migration af styrenmonomer fra PS er også omtalt. Her angives, at migration af styren fra PS-kopper var afhængig af fedtindholdet i væsken, samt temperaturen af væsken i koppen. Migrationen af styren var højest for varme væsker sammenlignet med kolde væsker, og højest ved højt fedtindhold i væsken sammenlignet med lavt fedtindhold. Samme billede ses af Khaksar & Ghazi-Khansari (2009), hvor migrationen af styren fra PS-kopper er størst ved høj temperatur og til væsker med højere fedtindhold. Her angives niveauer op til 8,65 µg styren/liter fødevarevæske ved temperatur på 100 °C og længste kontakttid på 60 min. Ved koldere temperatur (20 °C) og kortere kontakttid (30 min) lå migrationen af styren på mellem 0,48 og 0,72 µg/liter.

Amirshaghghi et al. (2011) undersøgte indhold og migration af styren fra PS-tallerkener neddyppet i en vandig 10 % ethanol opløsning, som anvendes som fødevarer-simulant for olie/vand emulsioner. Migrationen af styren blev målt ved forskellige temperaturer (5, 20 og 40 °C) og på forskellige tidspunkter (1, 7, 15, 24 og 35 dage). Forfatterne konstaterede, at migrationen af styren fulgte Ficks Lov. Den målte migration var meget langsom ved alle temperaturer. Højere temperatur gav en højere migrationsrate, ligesom længere eksponeringstid gav en højere migrationsrate.

Genualdi et al. (2014) har målt migration af styren fra 24 forskellige PS-produkter til fødevarekontakt i selve fødevaren. Migrationen af styrenmonomer blev målt for flere typer af PS: XPS (ekstruderet PS-skum), EPS-skum, HIPS (High Impact PolyStyrene) og GPPS (General-Purpose PolyStyrene). Det blev konstateret, at migrationen var højere fra XPS og EPS til fødevaren sammenlignet med de mindre porøse typer af PS (HIPS og GPPS), hvilket var i overensstemmelse med forventningerne. Styrenindholdet blev målt i f.eks. yoghurt, kylling, kager og nudelsuppe. Koncentrationen af styren målt i fødevarerne varierede fra 2,6 til 163 µg/kg og lå

på niveau med andre tidligere undersøgelser, som de sammenlignede resultater med. Styrenindholdet målt i fødevaren er et udtryk for den mængde styren, der migrerer fra PS-produktet over i fødevaren. Det blev konstateret, at migrationsraten steg med stigende temperatur.

Miljøstyrelsens LOUS-projekt om styren (Kjølholt et al., 2014) refererer til bl.a. Gelbke et al. (2014), hvori flere internationale kemivirksomheder angiver, at migrationen af styren fra HIPS og GPPS generelt ligger under 100 µg/kg, men ligger på en migration på 75 – 590 µg/kg, når der er tale om migration til fedtholdigt medie som olivenolie (efter 10 dage ved 40 °C).

FDA (2015) foretog i 2011 og 2012 en undersøgelse af restmonomerindholdet af forskellige typer af PS på det amerikanske marked: GPPS, HIPS, PS-skum og EPS-skum, som alle blev anvendt til fødevarekontaktmaterialer. Undersøgelsen blev gennemført ved anonyme spørgeskemaundersøgelser til producenter af PS og ikke via analyser. Baseret på producenternes angivelse af styrenindholdet i PS-materialerne blev migrationen beregnet baseret på en beregningsmodel for fødevarekontaktmaterialer. Migrationen blev beregnet mellem 0,31 og 91,6 ppm. De største værdier blev identificeret for produkter med længst eksponeringstid, højest eksponeringstemperatur eller indhold af fedtholdige fødevarer. Undersøgelsen fra FDA (2015) viser ikke nogen forskel i migration af styren fra opskummet PS fremfor ikke-opskummet PS. Det gør en undersøgelse fra Paraskevopoulou et al. (2012) til gengæld. Denne viser, at migrationen af styren fra hhv. PS og EPS udsat for de samme migrationsbetingelser viser en højere migration fra EPS sammenlignet med PS.

ILSI (2017) samler op på en række undersøgelser af styrenmonomer i PS til fødevarekontakt og angiver, at selvom restindholdet af styrenmonomer kan være forholdsvis højt (omkring 500 – 1000 ppm), er migrationen til fødevaren forholdsvis lille og ligger omkring 10 ppb (µg/kg), dog med maksimumværdier op til 200 ppb. ILSI beskriver, at migrationen af styren til fødevaren afhænger af følgende faktorer:

- Højere migration til fedtholdige fødevarer
- Højere migration ved højere temperatur og længere eksponeringstid
- Højere migration ved højere udgangsniveau af styren i PS-materialet

Lin et al. (2016) har foretaget enkelte målinger på migration af styren fra EPS-beholdere til fødevarekontakt. Der blev foretaget analyser på både EPS-beholdere af virgint EPS (nyvare) og genanvendt EPS. Migrationsratioen (dvs. andelen af den totale indholdsmængde, der migrerer) for styren var generelt højere i beholderen af genanvendt EPS, og forfatterne angiver, at dette kan skyldes, at EPS'en bliver nedbrudt i genanvendelsesprocessen. De højeste migrationsværdier målt for styren var 657,3 µg/liter i nyvare (ved 40 °C i 9 dage til isooktan) og 384,2 µg/liter i genanvendt EPS (ved 25 °C i 12 dage til isooktan), samt 382,6 µg/liter i genanvendt EPS (ved 40 °C i 6 dage til isooktan).

5.3.2.4 SBR-gummi (SBS)

Genualdi et al. (2014) har målt migration af styren fra forskellige produkter til fødevarekontakt i selve fødevaren. Styrenindholdet er målt i tygg gummi, der har styren-butadien som gummi-base (SBR/SBS). Koncentrationen af styren målt i fødevarerne varierede fra 10,5 til 21,9 µg/kg.

5.3.2.5 PAM

Ifølge Woodrow et al. (2008) anvendes polyakrylamid bl.a. som flokkulat i naturen, pga. dets evne til at suge store mængder af vand (og dermed lukke huller). Migrationen af akrylamid fra polyakrylamid, der var udsat for jernsulfat og simuleret sollys, blev undersøgt for at simulere naturlig påvirkning. Migrationen af akrylamid var stærk afhængig af Fe³⁺-koncentrationen, og migrationen var størst ved højest Fe³⁺-koncentration. Højeste migration af akrylamid blev målt til 3,97 ppb (Woodrow et al., 2008).

5.3.3 Opsamling på data omkring migration fra plast

I TABEL 12 nedenfor er data som beskrevet i teksten ovenfor opsamlet.

Det er værd at bemærke, at der er få oplysninger om migration af restmonomeren butadien. Om dette hænger sammen med, at mængden af restmonomeren butadien normalt er identificeret i små mængder (for det meste < 1,7 mg/kg, maksimalt målt til 5,3 mg/kg), vides ikke. Det er dog dette argument, som Abe et al. (2013) angiver for ikke at måle på migrationen af butadien fra det legetøj, de undersøgte. Der er kun data fra en af de europæiske legetøjsproducenter (TIE, 2018b), hvor alle målinger (20 i alt) er under detektionsgrænsen.

For de fire andre monomerer er der identificeret en del migrationsdata for vinylchlorid (målinger på PVC-rør eller flasker) og en lang række migrationsdata for styren til især fødevarer. Der er kun identificeret få (to) undersøgelser af migration af akrylonitril og en enkelt undersøgelse af migration af akrylamid.

TABEL 12. Opsamling vedr. migration af restmonomerer fra tilhørende polymer

Monomer	Polymer	Migration µg/liter (ppb)	Migrationsmedie	Kommentar / reference
Vinylchlorid	PVC	0,013 – 0,083 Gns. 0,048	Til vand i flaske	Benfenati et al., 1991
Vinylchlorid	PVC	2,5	Vand	Al-Malack & Sheikheldin, 2001
Vinylchlorid	PVC	2,5	Vand (45 °C, 30 dage)	Al-Malack et al., 2000 Kun migration ved > 35°
Vinylchlorid	PVC	2,3	Vand (35°C, 14 dage)	Al-Malack, 2004 PVC udsat for høj UV-belysning i 14 dage
Vinylchlorid	PVC	6 – 113	Vand (23 °C, op til 14 dage)	Berens & Daniels, 1976 BEMÆRK: Gamle data
Vinylchlorid	PVC	< 0,006 – 0,020 Max. ca. 0,3	Vand (5-8 timer) Vand (700 dage)	Walter et al., 2011
Akrylonitril	ABS	< 10	3 % eddikesyre (40 °C, 24 timer)	Analyser på legetøj TIE, 2018b
Akrylonitril	ABS	< 3 - 3	Vand (40 °C, 30 min)	Analyse på legetøj Abe et al., 2013
Akrylonitril	ABS	< 25 til 2594	Vand (49 °C, 24 timer – 10 dage)	Lickly et al., 1991
Butadien	ABS	< 10	3 % eddikesyre (40 °C, 24 timer)	Analyser på legetøj TIE, 2018b
Styren	ABS	< 10	3 % eddikesyre (40 °C, 24 timer)	Analyser på legetøj TIE, 2018b
Styren	ABS	< 10	10 % ethanol (40 °C, 24 timer)	Analyser på legetøj TIE, 2018b
Styren	ABS	10,5 – 21,9 µg/kg	Tyggegummi (fødevare)	Genualdi et al. 2014
Styren	ABS	< 1 – 40	Vand (40 °C, 30 min)	Analyse på legetøj Abe et al., 2013
Styren	ABS	2,87 mg/kg 2,78 mg/kg	Spyt (37 °C, 120 timer)	Analyser på legetøj Lv et al., 2015

Monomer	Polymer	Migration µg/liter (ppb)	Migrationsmedie	Kommentar / reference
			Sved (37 °C, 120 timer)	
Styren	SEBS	< 10	3 % eddikesyre (40 °C, 24 timer)	Analysér på legetøj TIE, 2018b
Styren	PS	Fra < 1 µg/kg Til 343 µg/kg	Max. 3 døgn, 4 °C eller max. 2 timer ved 40 °C Til ren ethanol ved 100 °C i 1 time	Tawfik & Huyghebaert, 1998 Generelt målt på forskellige fødevarer
Styren	PS	Max. 102 µg/kg	Til smør (4 °C, 60 dage)	Ziney & Tawfik, 2016
Styren	PS	Op til 8,65 0,48 – 0,72	Kakao i kop (100 °C i 60 min) Væske i kop (20 °C i 30 min)	Khakser & Ghazi-Khan-sari, 2009
Styren	PS	2,6 – 163 µg/kg	Fødevarer, som f.eks. yoghurt og kager	Genualdi et al., 2014
Styren	PS	0,31 – 91,6 ppm	Fødevarer, både vandige og fedtholdige	FDA, 2015 BEMÆRK: Teoretisk beregnede værdier
Styren	PS	Migration øges med øget temperatur Migration øges med øget fedtindhold i medie/væske		Amirshaghghi et al., 2011 Hahladakis et al., 2018
Styren	PS	Normalt 10 Max. 200	Fødevarer	ILSI, 2017
Styren	PS (HIPS og GPPS)	Normalt < 100 µg/kg 75 – 590 µg/kg	Ikke angivet i kilden Olivenolie	Gelbke et al., 2014 i Kjølholt et al., 2014
Styren	EPS	657,3 (nyvare) 384,2 (genanvendt) 382,6 (genanvendt)	Isoktan (40 °C, 12 dage) Isoktan (25 °C, 12 dage) Isoktan (40 °C, 6 dage)	Lin et al., 2016
Styren	SBR/SBS	10,5 – 21,9 µg/kg	Tyggegummi	Genualdi et al., 2014
Akrylamid	PAM	3,97	Vand med Fe ³⁺ indhold og udsat for sollys	Woodrow et al., 2008

Niveauerne af migrationen af de fem restmonomerer er identificeret til:

- Vinylchlorid fra PVC: < 0,006 til 2,5 µg/liter, hvis man ser bort fra de ældre data
- Akrylonitril:
 - Fra ABS: < 3 til 2594 µg/liter
- Butadien:
 - Fra ABS: < 10 µg/liter (under detektionsgrænsen)

- Styren:
 - Fra ABS: < 1 til 40 µg/liter
 - Fra PS: < 1 til 343 µg/liter, hvis man ser bort fra teoretiske beregnede data
 - Fra SBR/SBS: 10,5 – 21,9 µg/liter
- Akrylamid:
 - Fra PAM: 3,97 µg/liter (kun en måling)

Dette betyder, at niveauerne for migrationen af de fem ovenstående monomerer generelt ligger lavt på omkring et par µg/liter. Der er dog nogle værdier for migration, der ligger væsentlig højere, f.eks. migration af akrylonitril fra ABS på 2594 µg/liter, men denne værdi forekom ved 49 °C og efter 10 dage, dvs. migrationsforhold som ikke vil være relevante for legetøj.

Det ser ikke ud til, at migrationen af styren er væsentlig højere end migrationen af de andre monomerer på trods af, at indholdsniveauet af styren som restmonomer generelt ligger på et væsentligt højere niveau. Dette hænger sandsynligvis sammen med, at styren har den laveste vandopløselighed af de 5 monomerer.

De identificerede data stammer primært fra materialer som PVC, ABS og PS. Der forekommer kun få data for gummimaterialer.

Hvis der sammenlignes med den migrationsgrænseværdi på 0,077 mg/liter (svarende til 77 µg/liter) simulat ved 3 timers eksponering, som ANEC foreslår for styren, ses det, at langt de fleste identificerede værdier ligger under denne værdi, men der er også værdier, som ligger højere. I disse tilfælde er der dog ofte tale om migration i flere dage, ved høje temperatur og/eller til fedtholdige fødevarer – dvs. under migrationsforhold, som ikke vil være relevante for legetøj.

5.4 Opsamling og diskussion omkring indhold og migration

Generelt kan der konkluderes følgende ud fra de beskrevne undersøgelser – det skal dog pointeres, at der er tale om komplicerede mekanismer, hvor mange forskellige parametre har en indflydelse på migrationen:

- Migration af monomer øges med øget temperatur af migrationsvæsken
- Migration af monomer (styren i PS, vinylchlorid i PVC) øges ved kombination af sur væske (pH 5) og øget temperatur
- Migration af monomer øges med øget eksponeringstid
- Migration af monomer (styren i PS) øges ved migration til fedtholdige medier fremfor vandige medier
- Migration af monomer (vinylchlorid i PVC) øges ved høj intensitet af UV-lys (dog ikke UV-lys, der simulerer sollys)

Generelt kan der også konkluderes ud fra de identificerede undersøgelser, at niveauerne for indhold af de tre monomerer vinylchlorid, butadien og akrylonitril generelt er lave og ligger på ppm niveau (< 1 ppm til 50 ppm), hvorimod restmonomerindholdet af styren generelt ligger væsentlig højere – gennemsnitligt på omkring 500 til 1000 ppm. Til gengæld er migrationen af styren ikke væsentlig højere end migrationen af de andre monomerer, hvilket højst sandsynligt skyldes styrens lave opløselighed i vand. Niveauerne for migration af monomererne ligger generelt på omkring et par µg/liter. Der er målt enkelte væsentlig højere migrationsniveauer, men dette skyldes ofte, at der er tale om eksponeringsforhold, som ikke er relevante for legetøj, f.eks. høje temperaturer (100 °C) og/eller 10 dages eksponering (i træk).

Det generelle billede er, som beskrevet ovenfor, at alle monomerer baseret på de fysisk/kemiske data er opløselige i ethanol. For nogle af de fem monomerer (især for styren og butadien,

hvor opløseligheden til ethanol er højere end til vand) tyder det på, at migrationen til fedtholdige fødevarer/medier kan være højere end til vandige medier. Ethanol anvendes i dag som simulans for fedtholdige fødevarer i fødevarekontaktmaterialelovgivningen. Der er imidlertid ikke identificeret data, der kan illustrere om dette er gældende for alle fem monomerer.

TABEL 13. Oversigt over mængden af data for hhv. indhold og migration for de fem monomerer

Monomer	Indhold	Migration
Vinylchlorid	Få data Manglende nye data	En del data, men primært under andre forhold end relevante for legetøj
Butadien	Nogle data (ABS) Få data (SBS) Ingen data (MMBS)	Få data (ABS) Få data (SBS) Ingen data (MMBS)
Akrylonitril	Nogle data (ABS) Få data (NBR)	Få data (ABS) Ingen data (NBR)
Styren	Mange data (ABS, PS) Få data (SEBS, SBS/SBR) Ingen data (MMBS)	Mange data (ABS, PS) Få data (SEBS, SBS/SBR) Ingen data (MMBS)
Akrylamid	Ingen data (analysemæssige udfordringer)	Få data (PAM)

Forslag til hvor der skal foretages analyser i dette projekt er markeret med fed skrift. Her er der taget højde for, hvilke materialer der primært anvendes, sammen med eksisterende viden om indhold og migration.

I TABEL 13 er kort opsummeret, hvor mange data der er identificeret på hhv. indhold og migration for de fem monomerer. Af tabellen ses, at der er steder, hvor der er 'huller' i data-mængden, og hvor det derfor vil være relevant at fokusere analyserne, der foretages i dette projekt. Det drejer sig f.eks. primært om de områder markeret med fed i tabellen. Ved denne markering er der også taget med i overvejelserne, at de materialer, der primært anvendes i legetøj, ifølge kortlægningen er PVC og ABS, samt i mindre grad PS og gummimaterialer såsom SEBS. Selvom der er forholdsvis mange data for både indhold og migration af styren, vil det stadig være relevant at få bekræftet om de forholdsvis få data, der ligger på legetøj, er repræsentative.

En del af undersøgelserne konkluderer, at migration til fedtholdige væsker øger migrationen i forhold til migration til rene vandige medier. Dette er specielt beskrevet for styren. Af denne årsag kunne man forestille sig, at situationer som nedenstående vil være relevante at undersøge nærmere i projektet, pga. at migrationen her kunne tænkes at være højere end til rene vandige medier, som f.eks. sved og spyt. Det drejer sig om f.eks.:

- Migration til vand tilsat babyolie/badeolie for at simulere en worst-case situation, hvor baby-legetøj er med i badekar tilsat olie.
- Migration til vand tilsat solcreme for at simulere en worst-case situation, hvor f.eks. en badering anvendes i solen af et barn indsmurt i solcreme. Her vil der ovenikøbet være tale om en høj temperatur, som også generelt ifølge de identificerede undersøgelser vil øge migrationen.

Andre forhold, der kan være interessante at undersøge nærmere (baseret på de identificerede data om migration), er migration til kunstig sved sammenlignet med kunstigt spyt, idet pH-værdien er lavere i kunstig sved (pH = 5,5) fremfor kunstigt spyt (pH = 6,8) (Tønning et al., 2009). Dette kunne ud fra de identificerede resultater tyde på, at det vil være migrationen til kunstig sved, der vil være højest, idet enkelte undersøgelser tyder på en højere migration ved lav pH (pH = 5).

6. Udvælgelse af produkter til analyse

Dette kapitel indeholder en beskrivelse af, hvilke legetøjsprodukter (eller plastmaterialer til legetøj) der blev udvalgt til analyse for – i første omgang indhold af restmonomerer. I kapitel 8 "Migrationsanalyser" er der beskrevet, hvilke legetøjsprodukter der i anden omgang blev udvalgt til analyse for migration af restmonomerer.

6.1 Beskrivelse af fremgangsmåde

Den største udfordring ved indkøb og udvælgelse af produkter til kemiske analyser i dette projekt har været at identificere, hvilket (eller hvilke) plastmateriale(r) legetøjsprodukterne består af, idet plastmaterialet generelt ikke fremgår af selve produkterne (emballagen eller evt. medfølgende indlægsseddel). De kemiske analyser, der er foretaget i dette projekt for at bestemme både indhold af og migration af restmonomerer fra plastmaterialet, er forskellige afhængig af, hvilken restmonomer og dermed hvilket materiale legetøjsproduktet består af. Derfor var det nødvendigt på forhånd at kende til, hvilket materiale de udvalgte legetøjsprodukter bestod af, for at kunne målrette de kemiske analyser. Der er derfor benyttet to fremgangsmåder i projektet for at indkøbe og udvælge produkter til de kemiske analyser:

1. Kontakt til legetøjsproducenter via bl.a. den europæiske brancheorganisation TIE. Der er modtaget legetøjsprodukter direkte fra producenterne med angivelse af typen af materiale.
2. Indkøb af bestemte typer af legetøj (baseret på informationer fra kortlægningen) og efterfølgende undersøgelse/bekræftelse af typen af materiale via FTIR-screeningsanalyser.

6.1.1 Produkter tilsendt fra producenter

På baggrund af kortlægningens resultater og igennem kontakt til både den danske brancheforening for legetøj (LEG) og den europæiske brancheorganisation for legetøj (TIE) blev der sendt en opfordring ud til både de danske og europæiske legetøjsproducenter/importører om at fremsende legetøj til projektet (med angivelse af hvilke materialer det består af). Der blev sendt en beskrivelse af projektet, samt hvilke materialer der var i fokus for projektet (materialer med de udvalgte monomerer samt materialer, som kortlægningen havde vist, var relevante for legetøj).

Der blev i alt modtaget legetøjsprodukter fra 10 forskellige europæiske producenter/importører af legetøj. Legetøjsproducenterne sendte mellem to og seks forskellige stykker legetøj, hvor materialetypen var angivet. Legetøj fra én af producenterne nåede imidlertid først frem, efter udvælgelsen var foretaget, og disse produkter har derfor ikke indgået i puljen af legetøjsprodukter til udvælgelsen.

Producenterne/importørerne af legetøj har selv valgt, hvilket legetøj de har villet sende til projektet, men de har ikke haft indflydelse på, hvilke af de tilsendte legetøjsprodukter der blev udvalgt til analyse. Det er således ikke alle fremsendte legetøjsprodukter, der er blevet analyseret, men kun udvalgte produkter – og disse er suppleret med egne indkøb af produkter i butikker i Danmark eller i internetbutikker. I alt blev 30 forskellige legetøjsprodukter udvalgt til kemisk analyse af indhold af restmonomerer, hvoraf 19 produkter stammer fra legetøjsproducenter, og de resterende 11 produkter er indkøbt i butikker i Danmark eller via internettet.

6.1.2 Produkter indkøbt i butikker i Danmark eller via internettet

Ud over de tilsendte legetøjsprodukter fra legetøjsproducenter/importører blev der suppleret med indkøb af legetøjsprodukter i butikker i Danmark, samt indkøb via internetbutikker – både danske og udenlandske. I samarbejde med Miljøstyrelsen og den resterende følgegruppe for projektet var det indledningsvist blevet besluttet, at der også skulle bestilles billigere legetøj fra Kina f.eks. via Wish.com eller via billigbutikker i Danmark.

Fælles for de indkøbte produkter via internettet eller i danske butikker var imidlertid, at materialet ikke var kendt. Identifikation af materialet blev derfor foretaget ved FTIR-screeningsanalyser, inden det blev besluttet, om legetøjet skulle udvælges til analyse for indhold af restmonomerer eller ej.

Ud af de i alt 30 forskellige legetøjsprodukter, der blev analyseret for indhold af restmonomer, var 11 produkter indkøbt i Danmark eller via internettet, heraf var 4 produkter bestilt direkte fra Kina via webshop.

6.2 Monomerer og materialer i fokus

Det blev besluttet at fokusere på de fire af de fem udvalgte monomerer (som det var muligt at analysere for), og som ifølge kortlægningen ser ud til at forekomme i materialer i legetøj, dvs.:

- Vinylchlorid (i PVC)
- 1,3-butadien (i f.eks. ABS, SBC)
- Akrylonitril (i f.eks. ABS)
- Styren (i f.eks. ABS, PS, SEBS)

Antallet af analyser af legetøj indeholdende de forskellige monomerer blev imidlertid fordelt ud fra, hvilke materialer der hyppigst ser ud til at forekomme i legetøj. Det blev derfor besluttet at foretage kemiske analyser for indhold af restmonomerer i følgende legetøjsprodukter:

- 10 produkter af ABS (analyseret for indhold af akrylonitril, butadien og styren)
- 11 produkter af PVC (analyseret for indhold af vinylchlorid)
- 5 produkter af PS (analyseret for indhold af styren)
- 2 produkter af SEBS (analyseret for indhold af styren)
- 2 produkter af SBC (analyseret for indhold af butadien og styren)

I alt blev 30 forskellige materialer analyseret (heraf bestod et legetøjsprodukt af to forskellige materialer). De 29 forskellige legetøjsprodukter stammer fra minimum 18 forskellige producenter/importører af legetøj. Der er tale om et minimum antal, idet legetøjet bestilt direkte fra Kina ikke nødvendigvis angiver den egentlige producent, og webbutikken her er talt som én importør.

6.3 Typer af legetøjsprodukter i fokus

Som beskrevet i indledningen har fokus i dette projekt været på legetøj af plast og/eller gummi materialer til børn i alderen 0-3 år samt legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden. Legetøj til større børn er dog i nogen grad også omfattet af projektet – primært i de tilfælde, hvor der manglede produkter af et specifikt materiale. F.eks. var det ikke nemt at identificere legetøj til aldersgruppen 0-3 år indeholdende PS. Derfor er der her suppleret med legetøj til større børn.

De typer af legetøjsprodukter, som er modtaget og/eller indkøbt, har været med fokus på følgende typer:

- Baderinge, badebolde og andet oppusteligt badelegetøj af PVC
- Ikke-oppusteligt badelegetøj af PVC
- Dukker af PVC

- Aktivitetslegetøj af ABS
- Rangler eller bideringe af ABS
- Andet babylegetøj af ABS
- Musikinstrumenter af PS (beregnet til at komme i munden)
- Rangler eller bideringe med SEBS gummi
- Hjul til køretøjer af SEBS gummi

6.4 Samlet oversigt over de udvalgte produkter til analyse

Den samlede oversigt over de legetøjsprodukter, der blev udvalgt til analyse for indhold af restmonomerer, er vist i TABEL 14 nedenfor. Der er følgende forklaring til tabellen:

- "Produkt nr." er det navn, som anvendes i dette projekt. Produktnavnet er et anonymt navn, der angiver, hvilket materiale produktet er lavet af. Navngivningen er materialeforkortelsen med fortløbende nummer.
- "Indkøbt i" er her angivet som Kina, Europa eller Danmark og angiver således udelukkende, om produktet er indkøbt direkte fra Kina (via webshop), om produktet stammer fra en europæisk producent/importør, eller hvis det er indkøbt i en dansk butik. Produktet kan derfor stadig være produceret i Kina, selvom det stammer fra en europæisk producent/importør.
- "Produceret i" angiver, hvilket land produktet er produceret i. Her er også primært anvendt Kina eller Europa. Et "?" angiver, at der ikke står angivet eller ikke vides, i hvilket land legetøjet er produceret.
- "Modtaget fra" angiver om produktet er sendt fra en legetøjsproducent/importør (angivet som 'producenten'), eller om vi selv har foretaget indkøbet i projektet (angivet som 'indkøbt').
- "Beregnet til" angiver, hvilken alder legetøjet henvender sig til. Der er angivet i parentes (mund), hvis legetøjet er beregnet til at blive puttet i munden, f.eks. en rangle eller et musikinstrument. Det er producentens aldersangivelse, der er beskrevet.
- "Type legetøj" er en overordnet beskrivelse af, hvilken type legetøj der er tale om.

TABEL 14. Oversigt over legetøjsprodukter udvalgt til analyse. Tabellen beskriver desuden, hvor legetøjet er indkøbt og hvor legetøjet er produceret. Der er både indkøbt legetøj til analyse samt modtaget legetøj direkte fra producenter. Legetøjet er primært beregnet til børn i alderen under 3 år.

Produkt nr.	Indkøbt i	Produceret i	Modtaget fra	Beregnet til	Type legetøj
ABS1	Europa	Europa	Producenten	> 1½ år	Aktivitetslegetøj
ABS2	Europa	Europa	Producenten	> 1½ år	Aktivitetslegetøj
ABS3	Kina	Kina	Indkøbt	0-3 år	Aktivitetslegetøj
ABS4	Europa	Kina	Producenten	> 0 år	Badelegetøj
ABS5	Europa	Kina	Producenten	> 1½ år	Aktivitetslegetøj
ABS6	Danmark	Kina	Indkøbt	> 18 måneder	Aktivitetslegetøj
ABS7	Danmark	Kina	Indkøbt	Alle (mund)	Musikinstrument
ABS8	Danmark	Kina	Indkøbt	Alle (mund)	Musikinstrument
ABS9	Europa	Kina	Producenten	> 18 måneder	Aktivitetslegetøj
ABS10	Europa	Kina	Producenten	0-2 år	Bidering/rangle
PVC1	Kina	Kina	Indkøbt	0-3 år	Dukke
PVC2	Europa	Kina	Producenten	> 6 måneder	Badelegetøj
PVC3	Europa	Kina	Producenten	> 2 år	Dukke
PVC4	Europa	Kina	Producenten	> 1 år	Badelegetøj
PVC5	Danmark	Kina	Indkøbt	> 18 måneder	Badelegetøj, aktivitetslegetøj

Produkt nr.	Indkøbt i	Produceret i	Modtaget fra	Beregnet til	Type legetøj
PVC6	Danmark	?	Indkøbt	> 6 måneder	Badelegetøj
PVC7	Europa	Vietnam	Producenten	> 0 år	Badelegetøj
PVC8	Europa	Kina	Producenten	> 18 måneder	Dukke
PVC9	Kina	Kina	Indkøbt	0-3 år	Dukke
PVC10	Europa	Kina	Producenten	0-2 år	Oppusteligt badelegetøj
PVC11	Kina	Kina	Indkøbt	0-3 år	Oppusteligt badelegetøj
PS1	Europa	Europa	Indkøbt	> 3 år (mund)	Musikinstrument
PS2	Europa	Europa	Producenten	> 3 år	Aktivitetslegetøj
PS3	Europa	Kina	Producenten	> 3 år	Aktivitetslegetøj
PS4	Europa	Kina	Producenten	> 18 måneder	Dukke
PS5	Europa	Europa	Producenten	1½ -3 år	Aktivitetslegetøj
SEBS1	Europa	?	Producenten	> 1½ år	Aktivitetslegetøj
SEBS2	Europa	Europa	Producenten	> 18 måneder	Transportmiddel
SBC1	Europa	Kina	Producenten	> 6 måneder	Bidering/rangle
SBC2	Danmark	?	Indkøbt	> 3 år (mund)	Musikinstrument

7. Indholdsanalyser

Resultater af analyser for indhold af restmonomerer i udvalgte legetøjsmaterialer

Dette kapitel beskriver analysemetode og resultater af analyserne for indhold af restmonomerer i udvalgt legetøj udført i dette projekt. Analyserne er udført af Eurofins Product Testing A/S.

7.1 Analysemetode for indholdsanalyserne

De fem monomerer analyseres kvantitativt ved hver deres analyse. Nedenstående standardmetoder for fødevarekontaktmaterialer har været anvendt afhængig af typen af restmonomer. Det var ikke muligt at tilbyde en kvantitativ indholdsanalyse for restmonomeren akrylamid i faste materialer:

- For butadien: DS/EN 13130-4 (2004) – "Determination of 1,3-butadiene in plastics"
- For vinylchlorid: DS/EN 13130-6 (2004) – "Determination of vinylidene chloride in plastics"
- For styren og acrylonitril: DS/EN 13130-22 (2005) – "Determination of ethylene oxide and propylene oxide in plastics"

For de fire udvalgte monomerer blev analyserne i alle tilfælde udført ved headspace (HS) og gaschromatografi (GC) med masseselektiv (MS) detektion (HS-GC-MS), men opløsningsmidlet varierede.

Indholdet af restmonomer i de udvalgte legetøjsprøver blev bestemt kvantitativt ved at tilsætte solvent til en kendt delprøve. Analysen blev udført ved HS-GC-MS. Der blev fremstillet standarder af alle stoffer, kontrolopløsninger samt spike for kontrol af genfinding.

Analyserne er udført i ægte dobbeltbestemmelse. Detektionsgrænsen er: 0,1 mg/kg for akrylonitril, butadien og vinylchlorid, men 0,2 mg/kg for styren. Den ekspanderede analyseusikkerhed ligger på 20 %.

7.2 Resultater af indholdsanalyserne

Resultaterne af indholdsanalyserne er listet i tabellerne nedenfor (TABEL 15 til TABEL 19). Der er en tabel for hver type undersøgt materiale. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet og med analyseresultaterne fra dobbeltbestemmelserne i parentes. Nedenstående 30 legetøjsprodukter er blevet analyseret for indhold af nedenstående monomerer:

- 10 produkter af ABS for indhold af hhv. akrylonitril, butadien og styren (se TABEL 15)
- 11 produkter af PVC for indhold af vinylchlorid (se TABEL 16)
- 5 produkter af PS for indhold af styren (se TABEL 17)
- 2 produkter af SEBS for indhold af styren (se TABEL 18)
- 2 produkter af SBC for indhold af hhv. butadien og styren (se TABEL 19)

TABEL 15. Indhold af restmonomererne akrylonitril, butadien og styren i 10 legetøjsprodukter af ABS. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet og med analyse-resultaterne fra dobbeltbestemmelserne i parentes.

Produkt nr.	Indhold akrylonitril (mg/kg)	Indhold butadien (mg/kg)	Indhold styren (mg/kg)
ABS1	11 (11; 11)	0,67 (0,7; 0,63)	595 (620; 570)
ABS2	10,5 (11; 10)	0,68 (0,68; 0,67)	600 (600; 600)
ABS3	33 (32; 34)	0,48 (0,49; 0,46)	1300 (1300; 1300)
ABS4	33 (33; 33)	0,35 (0,36; 0,34)	1350 (1300; 1400)
ABS5	8,2 (7,8; 8,5)	0,25 (0,25; 0,24)	590 (570; 610)
ABS6	18 (17; 19)	0,25 (0,25; 0,25)	1150 (1100; 1200)
ABS7	53,5 (54; 53)	1,05 (1,1; 0,99)	645 (660; 630)
ABS8	17 (17; 17)	0,25 (0,26; 0,24)	670 (660; 680)
ABS9	18,5 (18; 19)	0,23 (0,26; 0,19)	850 (860; 840)
ABS10	64 (64; 64)	1,55 (1,6; 1,5)	670 (690; 650)

TABEL 16. Indhold af restmonomeren vinylchlorid i 11 legetøjsprodukter af PVC. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet og med analyseresultaterne fra dobbeltbestemmelserne i parentes.

Produkt nr.	Indhold vinylchlorid (mg/kg)	Produkt nr.	Indhold vinylchlorid (mg/kg)
PVC1	< 0,1 (<0,1; <0,1)	PVC7	< 0,1 (<0,1; <0,1)
PVC2	< 0,1 (<0,1; <0,1)	PVC8	< 0,1 (<0,1; <0,1)
PVC3	< 0,1 (<0,1; <0,1)	PVC9	< 0,1 (<0,1; <0,1)
PVC4	< 0,1 (<0,1; <0,1)	PVC10	< 0,1 (<0,1; <0,1)
PVC5	< 0,1 (<0,1; <0,1)	PVC11	< 0,1 (<0,1; <0,1)
PVC6	< 0,1 (<0,1; <0,1)		

TABEL 17. Indhold af restmonomeren styren i 5 legetøjsprodukter af PS. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet og med analyseresultaterne fra dobbeltbestemmelserne i parentes.

Produkt nr.	Indhold styren (mg/kg)	Produkt nr.	Indhold styren (mg/kg)
PS1	355 (360; 350)	PS4	355 (360; 350)
PS2	325 (300; 350)	PS5	230 (230; 230)
PS3	490 (510; 470)		

TABEL 18. Indhold af restmonomeren styren i 2 legetøjsprodukter af SEBS. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet og med analyseresultaterne fra dobbeltbestemmelserne i parentes.

Produkt nr.	Indhold styren (mg/kg)
SEBS1	< 0,2 (<0,2; <0,2)
SEBS2	< 0,2 (<0,2; <0,2)

TABEL 19. Indhold af restmonomererne butadien og styren i 2 legetøjsprodukter af SBC. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet og med analyseresultaterne fra dobbeltbestemmelserne i parentes.

Produkt nr.	Indhold butadien (mg/kg)	Indhold styren (mg/kg)
SBC1	< 0,1 (<0,1; <0,1)	< 0,2 (<0,2; <0,2)
SBC2	0,2 (0,29; <0,1)	8 (6; 9,9)

7.3 Diskussion af analyseresultaterne

Det overordnede billede viser, at der ikke er identificeret indhold af restmonomeren vinylchlorid over detektionsgrænsen (0,1 mg/kg) i nogen af de 11 analyserede legetøjsprodukter af PVC. Disse værdier stemmer overens med de få værdier, der er identificeret i litteraturen (se kapitel 5.2 "Eksisterende data på indhold af restmonomerer") og de værdier, der er oplyst af hhv. TIE (2018) og af ECVI (den europæiske sammenslutning af producenter af PVC), hvor der angives restmonomerindhold på hhv. mindre end 0,1 mg/kg eller mindre end 1 mg/kg. De indholdsanalyser, der er identificeret i litteraturen, er af ældre dato (år 2000), men lå på omkring 1 mg/kg. Fælles for alle produkter af PVC er således, at indholdet af restmonomeren vinylchlorid ligger under grænseværdien på 1 mg/kg, som ANEC foreslår som en indholdsgrenseværdi for legetøj af PVC.

Indholdet af styren i gummidet SEBS ligger under detektionsgrænsen på 0,2 mg/kg, og indholdet af butadien og styren i gummidet SBC ligger ligeledes under detektionsgrænsen (hhv. 0,1 og 0,2 mg/kg) eller på lave niveauer (hhv. 0,2 mg/kg for butadien og 8 mg/kg for styren). Indholdet af butadien i SBC ligger således under den grænseværdi på 1 mg/kg for butadien, som ANEC foreslår som en indholdsgrenseværdi for butadien i legetøj. De målte værdier stemmer overens med de få data, der er identificeret i litteraturen, hvor der kun er identificeret en enkelt undersøgelse af indhold af restmonomererne butadien og styren i denne type af gummidet (Abe et al., 2013). I denne undersøgelse blev der ikke identificeret butadien over detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg, og for styren lå indholdet enten under detektionsgrænsen på 0,2 mg/kg eller maksimalt på 0,5 mg/kg.

For ABS er der identificeret restmonomerer over detektionsgrænsen i alle produkter. Monomeren butadien er identificeret i de laveste niveauer og ligger generelt under 1 mg/kg (som er den indholdsgrense, der er foreslået af ANEC), men med to produkter med indhold over 1 mg/kg (med et indhold på 1,05 mg/kg og 1,55 mg/kg). Gennemsnitligt ligger indholdet af butadien på 0,57 mg/kg i de 10 undersøgte produkter. Dette stemmer overens med resultater fra litteraturen, der angiver niveauer fra 0,06 til 1,7 mg/kg – dog med en enkelt undersøgelse af legetøj med et indhold på 5,3 mg/kg.

Monomeren akrylonitril i ABS er identificeret i niveauer fra 8,2 til 64 mg/kg, med et gennemsnit på 26,7 mg/kg i de 10 produkter af ABS. Indholdet af monomeren akrylonitril ligger således i alle tilfælde over indholdsgrensen på 1 mg/kg som foreslået af ANEC. De identificerede værdier stemmer overens med de indholdsværdier, der er identificeret i litteraturen, som ligger mellem < 0,01 og 55 mg/kg.

Indholdet af monomeren styren i ABS er identificeret i højere niveauer fra 590 til 1350 mg/kg, med et gennemsnit på 842 mg/kg for de 10 produkter af ABS. De identificerede værdier ligger på niveau med de indholdsværdier, der er identificeret i litteraturen, som ligger mellem 1,3 og 3570 mg/kg med gennemsnitlige værdier mellem 69 og 1302 mg/kg.

Indholdet af styren i legetøjsprodukter af PS ligger generelt lavere end indholdet af styren i ABS. Indholdet af styren i legetøjsprodukterne ligger mellem 230 og 490 mg/kg med et gennemsnit på 351 mg/kg for de 5 undersøgte produkter af PS. Dette stemmer også overens med data identificeret i litteraturen på maksimalt op til 1000 mg/kg.

8. Migrationsanalyser

Resultater for migration af restmonomerer fra udvalgte legetøjsmaterialer

Dette kapitel beskriver, hvilke legetøjsprodukter (og hvilke plast/gummimaterialer) der i dette projekt blev udvalgt til analyser for migration af restmonomerer fra legetøjet. Kapitlet beskriver og begrundes desuden, hvilke forhold migrationerne er udført under. Der blev gennemført to runder af migrationsanalyser (runde 1 og runde 2) med det formål at kunne justere behovet for andre migrationsanalyser baseret på resultaterne af første runde migrationsanalyser. Alle migrationsanalyser er udført af Eurofins Product Testing A/S.

8.1 Baggrund for valg af migrationsanalyser

Som beskrevet i afsnit 5.4 "Opsamling og diskussion omkring indhold og migration" kan der konkluderes følgende generelt omkring migration af monomer:

- Migration af monomer øges med øget temperatur af migrationsvæsken
- Migration af monomer øges ved kombination af sur væske (pH 5) og øget temperatur (er set for styren i PS og vinylchlorid i PVC)
- Migration af monomer øges med øget eksponeringstid
- Migration af monomer øges ved migration til fedtholdige medier fremfor vandige medier (er set for styren i PS, men vil ikke nødvendigvis gøre sig gældende for akrylonitril, som er vandopløselig)

Der er generelt udvalgt de produkter med højest indhold af restmonomer til migrationsanalyserne. Derudover er der anvendt worst-case temperatur og eksponeringstid – dog under hensyntagen til, at der er tale om små børn i alderen 0-3 år. Tilsvarende er migration til fedtholdige medier (fremfor vandige medier) taget i betragtning, da der som tidligere beskrevet vil være badesituationer (badevand tilsat badeolie eller barn smurt ind i solcreme), hvor mere fedtholdige migrationsmedier vil være realistiske.

Endelig er forskelle i migration til kunstig sved (pH = 5,5), kunstigt spyt (pH = 6,8) (Tønning et al., 2009) og vand (pH = 7) også relevante at se nærmere på, da resultatet af kortlægningen tyder på en højere migration ved lav pH-værdi (pH = 5).

Af ovenstående årsager blev det derfor i samarbejde med Miljøstyrelsen besluttet, at følgende migrationsanalyser var relevante at foretage:

- Migration til 20 % ethanol ved 40 °C i 30 minutter ved omrøring – for at simulere legetøj anvendt i badevand tilsat olie
- Migration til ren olie ved 40 °C i 2 timer ved omrøring – for at simulere oppusteligt badelegetøj anvendt i solen og med solcreme
- Migration til kunstig sved ved 37 °C i 8 timer ved statisk migration – for at simulere børn, der render rundt med deres yndlingslegetøj en stor del af dagen
- Migration til kunstigt spyt ved 37 °C i 3 timer ved omrøring – for at simulere et barn, der sutter på legetøjet
- Migration til vand ved 37 °C i 3 timer ved statisk migration – for at se, om der er forskel på migration til vand fremfor kunstigt spyt/sved

De 20 % ethanol og ren olie er valgt med udgangspunkt i EU Forordning nr. 10/2011 om plastmaterialer og -genstande bestemt til kontakt med fødevarer, hvor der i Bilag III "Fødevaresimulatore" står beskrevet, at fødevaresimulatoren C (med 20 % ethanol) vælges til "fødevarer, der indeholder en vis mængde organiske ingredienser, som gør fødevaren mere lipofil". I situationen med en baby, der bades i vand tilsat babyolie, vil der her være tale om en væske med en vis mængde organiske ingredienser. Fødevaresimulant C (20 % ethanol) anses dog for at være worst-case for migration til denne form for badevand.

Tilsvarende er migrationsvæsken ren olie valgt med baggrund i EU Forordning nr. 10/2011, hvor ren olie (fødevaresimulator D2 – vegetabilsk olie indeholdende mindre end 1 % af ufor-sæbeligt stof) anvendes som fødevaresimulator for fødevarer med lipofile egenskaber, som er i stand til at ekstrahere lipofile stoffer. Fødevaresimulator D2 skal ifølge Bilag III (EU Forordning nr. 10, 2011) anvendes til fødevarer, der indeholder frie fedtstoffer på overfladen. Der står imidlertid også beskrevet i Tabel 2 i Bilag III, at for fersk kød skal migrationsresultatet divideres med 4 for at angive den korrekte migration. Denne fødevaresimulator (D2 – fersk kød med fedtet kontakt til plast) anvendes for som worst-case at simulere en barnekrop smurt ind i solcreme, som har kontakt til badelegetøj af plast.

Migration i 3 timer til kunstigt spyt blev valgt, idet 3 timer er angivet som standard eksponeringstid for børn, der sutter på legetøj i løbet af en dag (EU Direktiv nr. 898, 2017). Tre timer er samtidigt den eksponeringstid, som er foreslået i forbindelse med ANEC's forslag til lovgivning for de fem monomerer (ANEC, 2018).

8.2 Udvalgte produkter til migrationsanalyser – runde 1

Med baggrund i ovenstående og resultaterne af indholdsanalyserne blev der i første omgang foretaget nedenstående migrationsanalyser på de to produkter af ABS og PS med det højeste identificerede indhold af restmonomerer, dvs. ABS4, ABS10, PS1 og PS4. PS3, som havde det højeste indhold af styren, blev dog fravalgt, idet det udelukkende er et produkt til større børn over 3 år.

Migrationsanalyserne for legetøj af PVC, SEBS og SBC blev i første omgang fravalgt, da indholdet af restmonomerer enten var under detektionsgrænsen eller meget lavt (lige over detektionsgrænsen). Da der ikke blev identificeret indhold af restmonomerer over detektionsgrænsen i nogen af produkterne af PVC, blev migrationen til ren olie, der skulle simulere et barn smurt ind i solcreme, som anvender oppusteligt badelegetøj af PVC, såsom badering, derfor ikke udvalgt i første omgang. Disse migrationsforhold er ikke relevante for andre legetøjsprodukter.

Følgende migrationsanalyser er således udført for ABS4, ABS10, PS1 og PS4, hvor migration af akrylonitril, butadien og styren er kvantificeret i migrationsvæsken for de to ABS-produkter, og styren er kvantificeret i migrationsvæsken for de to PS-produkter:

- Migration til 20 % ethanol ved 40 °C i 30 minutter ved omrøring – for at simulere legetøj anvendt i badevand tilsat olie
- Migration til kunstig sved ved 37 °C i 8 timer ved statisk migration – for at simulere børn, der holder deres yndlingslegetøj i hånden en stor del af dagen
- Migration til kunstigt spyt ved 37 °C i 3 timer ved omrøring – for at simulere et barn, der sutter på legetøjet
- Migration til vand ved 37 °C i 3 timer ved statisk migration – for at se, om der er forskel på migration til vand fremfor spyt/sved

Det skal bemærkes, at det var et bevidst valg ved alle migrationsanalyserne, at legetøjsmaterialet blev lagt helt ned i migrationsvæsken. Legetøjsmaterialet er således ikke blevet klippet op eller skåret mere end højst nødvendigt for at kunne udføre migrationsanalyserne i praksis.

8.3 Analysemetode for migrationsanalyserne – runde 1

Migrationen af restmonomer fra de relevante plast- og gummimaterialer blev bestemt ved at lægge en kendt mængde materiale i migrationsvæske i et bestemt tidsrum, ved en given temperatur. For første runde migrationsanalyser var migrationsvæsken kunstigt sved, kunstigt spyt, 20 % ethanol, samt demineraliseret vand.

Migrationsvæsken blev analyseret for monomererne vinylchlorid, 1,3-butadien, akrylonitril samt styren på følgende måde: En kendt delmængde tilsættes solvent, og analysen udføres ved HS-GC-MS. Der blev fremstillet standarder af alle stoffer, kontrolopløsninger samt spike for kontrol af genfinding. Analysen blev udført i ægte dobbeltbestemmelse. Der blev anvendt de samme standardmetoder til indholdsbestemmelsen i migrationsvæsken, som beskrevet i afsnit 7.1 "Analysemetode for indholdsanalyserne".

Detektionsgrænsen var 0,01 mg/liter, men 0,02 mg/liter for styren. Den ekspanderede analyseusikkerhed var 20%.

8.4 Resultater af migrationsanalyserne – runde 1

Resultaterne af runde 1 for migrationsanalyserne er listet i tabellerne nedenfor (TABEL 20 til og med TABEL 23). Der er en tabel for hvert stykke legetøj. Det gennemsnitlige resultat for dobbeltbestemmelsen er angivet. De 4 legetøjsprodukter (ABS4, ABS10, PS1 og PS4) er blevet analyseret for migration under de angivne betingelser i afsnit 8.2 "Udvalgte produkter til migrationsanalyser – runde 1".

Det overordnede resultat er, at der ikke er identificeret en migration af hverken akrylonitril, butadien og/eller styren over detektionsgrænsen. De angivne værdier er således detektionsgrænsen for analyserne. Detektionsgrænsen for migrationen i mg/liter i første kolonne er grænsen for den mængde monomer, der rent faktisk kan detekteres i migrationsvæsken. Da der er anvendt forskellige mængder (g) og overfladeareal (cm²) legetøjsmateriale afhængig af, hvilken migrationsanalyse der er udført, varierer de omregnede værdier derfor i de sidste to kolonner, hvor en migration svarende til detektionsgrænsen er omregnet til hhv. per kg legetøjsmateriale og per cm² overfladeareal af legetøjsmaterialet.

TABEL 20. Migration af restmonomererne akrylonitril, butadien og styren fra ABS4. Det gennemsnitlige resultat for dobbeltbestemmelsen er angivet.

Monomer	Migrationsbetingelser	Prøvemateriale anvendt	Migration* (mg/liter)	Migration* (mg/kg)	Migration* (µg/cm ²)
Akrylonitril	20 % ethanol	100 ml simulant	< 0,01	< 0,12	< 0,008
Butadien	30 min ved 40°C	1,33 dm ²	< 0,01	< 0,12	< 0,008
Styren	Omrøring**	8,56 g	< 0,02	< 0,22	< 0,02
Akrylonitril	Kunstigt spyt	100 ml simulant	< 0,01	< 0,17	< 0,02
Butadien	3 timer ved 37°C	0,73 dm ²	< 0,01	< 0,17	< 0,02
Styren	Omrøring**	4,70 g	< 0,02	< 0,34	< 0,03
Akrylonitril	Kunstigt sved	100 ml simulant	< 0,01	< 0,46	< 0,03
Butadien	8 timer ved 37°C	0,34 dm ²	< 0,01	< 0,46	< 0,03
Styren	Statisk	2,19 g	< 0,02	< 0,91	< 0,06
Akrylonitril	Demineraliseret vand	100 ml simulant	< 0,01	< 0,22	< 0,02
Butadien	3 timer ved 37°C	0,93 dm ²	< 0,01	< 0,22	< 0,02
Styren	Statisk	6,00 g	< 0,02	< 0,43	< 0,03

* Migrationen er i første kolonne angivet i mg monomer per liter migrationsvæske, i anden kolonne angivet i mg monomer per kg legetøjsmateriale, og i tredje kolonne omregnet til mg monomer per cm² legetøjsmateriale. ** Der er anvendt magnetomrører med 500 rpm.

TABEL 21. Migration af restmonomererne akrylonitril, butadien og styren fra ABS10. Det gennemsnitlige resultat for dobbeltbestemmelsen er angivet.

Monomer	Migrationsbetingelser	Prøvemateriale anvendt	Migration* (mg/liter)	Migration* (mg/kg)	Migration* (µg/cm ²)
Akrylonitril	20 % ethanol	100 ml simulant	< 0,01	< 0,07	< 0,007
Butadien	30 min ved 40°C	1,47 dm ²	< 0,01	< 0,07	< 0,007
Styren	Omrøring**	14,1 g	< 0,02	< 0,14	< 0,014
Akrylonitril	Kunstigt spyt	100 ml simulant	< 0,01	< 0,07	< 0,007
Butadien	3 timer ved 37°C	1,47 dm ²	< 0,01	< 0,07	< 0,007
Styren	Omrøring**	14,1 g	< 0,02	< 0,14	< 0,014
Akrylonitril	Kunstig sved	100 ml simulant	< 0,01	< 0,11	< 0,011
Butadien	8 timer ved 37°C	0,97 dm ²	< 0,01	< 0,11	< 0,011
Styren	Statisk	9,34 g	< 0,02	< 0,21	< 0,021
Akrylonitril	Demineraliseret vand	100 ml simulant	< 0,01	< 0,11	< 0,011
Butadien	3 timer ved 37°C	0,97 dm ²	< 0,01	< 0,11	< 0,011
Styren	Statisk	9,34 g	< 0,02	< 0,21	< 0,021

* Migrationen er i første kolonne angivet i mg monomer per liter migrationsvæske, i anden kolonne angivet i mg monomer per kg legetøjsmateriale, og i tredje kolonne omregnet til mg monomer per cm² legetøjsmateriale. ** Der er anvendt magnetomrører med 500 rpm.

TABEL 22. Migration af restmonomeren styren fra PS1. Det gennemsnitlige resultat for dobbeltbestemmelsen er angivet.

Monomer	Migrationsbetingelser	Prøvemateriale anvendt	Migration* (mg/liter)	Migration* (mg/kg)	Migration* (µg/cm ²)
Styren	20 % ethanol	100 ml simulant	< 0,02	< 0,24	< 0,02
	30 min ved 40°C	1,42 dm ²			
	Omrøring**	8,40 g			
Styren	Kunstigt spyt	100 ml simulant	< 0,02	< 0,38	< 0,03
	3 timer ved 37°C	0,90 dm ²			
	Omrøring**	5,32 g			
Styren	Kunstig sved	100 ml simulant	< 0,02	< 0,38	< 0,03
	8 timer ved 37°C	0,90 dm ²			
	Statisk	5,32 g			
Styren	Demineraliseret vand	100 ml simulant	< 0,02	< 0,38	< 0,03
	3 timer ved 37°C	0,90 dm ²			
	Statisk	5,32 g			

* Migrationen er i første kolonne angivet i mg monomer per liter migrationsvæske, i anden kolonne angivet i mg monomer per kg legetøjsmateriale, og i tredje kolonne omregnet til mg monomer per cm² legetøjsmateriale. ** Der er anvendt magnetomrører med 500 rpm.

TABEL 23. Migration af restmonomeren styren fra PS4. Det gennemsnitlige resultat for dobbeltbestemmelsen er angivet.

Monomer	Migrationsbetingelser	Prøvemateriale anvendt	Migration* (mg/liter)	Migration* (mg/kg)	Migration* (µg/cm ²)
Styren	20 % ethanol	100 ml simulant			
	30 min ved 40°C	0,97 dm ²	< 0,02	< 0,19	< 0,02
	Omrøring**	10,27 g			
Styren	Kunstigt spyt	100 ml simulant			
	3 timer ved 37°C	0,46 dm ²	< 0,02	< 0,41	< 0,05
	Omrøring**	4,87 g			
Styren	Kunstig sved	100 ml simulant			
	8 timer ved 37°C	0,20 dm ²	< 0,02	< 0,94	< 0,1
	Statisk	2,12 g			
Styren	Demineraliseret vand	100 ml simulant			
	3 timer ved 37°C	0,97 dm ²	< 0,02	< 0,19	< 0,02
	Statisk	10,27 g			

* Migrationen er i første kolonne angivet i mg monomer per liter migrationsvæske, i anden kolonne angivet i mg monomer per kg legetøjsmateriale, og i tredje kolonne omregnet til mg monomer per cm² legetøjsmateriale. ** Der er anvendt magnetomrører med 500 rpm.

8.4.1 Diskussion af resultaterne – runde 1

Der er ikke identificeret migration over detektionsgrænsen af nogen af de undersøgte monomerer (akrylonitril, butadien og styren) fra hverken ABS eller PS i nogen af de undersøgte legetøjsmaterialer. Detektionsgrænsen ved de gennemførte migrationsanalyser var 0,01 mg/liter migrationsvæske (svarende til 10 µg/liter) for akrylonitril og butadien og 0,02 mg/liter migrationsvæske (svarende til 20 µg/liter) for styren.

Disse migrationsgrænser stemmer overens med migrationsgrænser identificeret i litteraturen (se TABEL 12), selvom der også er identificeret lavere detektionsgrænser i litteraturen:

- Detektionsgrænse for akrylonitril i ABS: Mellem 3 og 25 µg/liter
- Detektionsgrænse for butadien i ABS: 10 µg/liter
- Detektionsgrænse for styren i ABS: Mellem 1 og 10 µg/liter
- Detektionsgrænse for styren i PS: 1 µg/kg og lavere niveauer er målt

8.5 Udvalgte produkter til migrationsanalyser – runde 2

Idet resultaterne af migrationsanalyser fra runde 1 ikke viste en migration over detektionsgrænsen for nogen af de analyserede monomerer i nogen af de analyserede legetøjsmaterialer, blev det besluttet at foretage en migrationsanalyse til mavesyre som beskrevet i EN 71-3 for de samme legetøjsmaterialer (dvs. ABS4, ABS10, PS1 og PS4). Formålet med dette var at vurdere, om et oralt indtag af legetøjsmateriale i realiteten vil betyde en frigivelse af restmonomer fra legetøjsmaterialet i maven.

Den migrationsanalyse, der foretages, er i praksis en standard migrationsanalyse til sur væske (saltsyre, HCl), som er beskrevet i EN 71-3 for metaller. Den foregår ved følgende betingelser:

- Migration til sur væske (HCl) justeret til pH mellem 1,0 og 1,5 ved 37 °C i 2 timer – for at simulere legetøj, der sluges og ender i maven

8.6 Analysemetode for migrationsanalyserne – runde 2

Migrationen af restmonomer fra de relevante plast- og gummimaterialer blev bestemt ved at lægge en kendt mængde materiale i migrationsvæske i et bestemt tidsrum, ved en given temperatur. For anden runde migrationsanalyser var migrationsvæsken sur væske (mavesyre) udført i henhold til EN 71-3 (juni 2018), hvor der migreres til 0,07 mol saltsyre (HCl).

Migrationsvæsken blev analyseret for monomererne vinylchlorid, 1,3-butadien, akrylonitril samt styren på følgende måde: En kendt delmængde tilsættes solvent, og analysen udføres ved HS-GC-MS. Der blev fremstillet standarder af alle stoffer, kontrolopløsninger samt spike for kontrol af genfinding. Analysen blev udført i ægte dobbeltbestemmelse. Der blev anvendt de samme standardmetoder til indholdsbestemmelsen i migrationsvæsken, som beskrevet i afsnit 7.1 "Analysemetode for indholdsanalyserne".

Detektionsgrænsen var 0,01 mg/liter, men 0,02 mg/liter for styren. Den ekspanderede analyseusikkerhed var 20%.

8.7 Resultater af migrationsanalyserne – runde 2

Resultaterne af runde 2 for migrationsanalyserne, dvs. resultaterne af migration til mavesyre som beskrevet i EN 71-3, er angivet i tabellerne nedenfor (TABEL 24 til og med TABEL 25). Der er en tabel for hvert legetøj (ABS4, ABS10, PS1 og PS4). Det gennemsnitlige resultat for dobbeltbestemmelsen er angivet. Det overordnede resultat for de 4 legetøjsprodukter er, at der ikke er identificeret en migration af hverken akrylonitril, butadien og/eller styren over detektionsgrænsen. De angivne værdier er således detektionsgrænsen for migrationsanalyserne.

TABEL 24. Migration af restmonomererne akrylonitril, butadien og styren fra ABS4 og ABS10. Det gennemsnitlige resultat for dobbeltbestemmelsen er angivet.

Monomer	Migrationsbetingelser	Prøvemateriale anvendt	Migration* (mg/liter)	Migration* (mg/kg)	Migration* (µg/cm ²)
ABS4:					
Akrylonitril	Ifølge EN 71-3:	20 ml simulant	< 0,01	< 2,0	< 0,15
Butadien	Migration til	0,0141 dm ²	< 0,01	< 2,0	< 0,15
Styren	0,07 mol/L HCl	0,102 g	< 0,02	< 3,9	< 0,29
ABS10:					
Akrylonitril	Ifølge EN 71-3:	20 ml simulant	< 0,01	< 1,8	< 0,15
Butadien	Migration til	0,0137 dm ²	< 0,01	< 1,8	< 0,15
Styren	0,07 mol/L HCl	0,115 g	< 0,02	< 3,6	< 0,30

* Migrationen er i første kolonne angivet i mg monomer per liter migrationsvæske, i anden kolonne angivet i mg monomer per kg legetøjsmateriale, og i tredje kolonne omregnet til mg monomer per cm² legetøjsmateriale.

TABEL 25. Migration af restmonomeren styren fra PS1 og PS4. Det gennemsnitlige resultat for dobbeltbestemmelsen er angivet.

Monomer	Migrationsbetingelser	Prøvemateriale anvendt	Migration* (mg/liter)	Migration* (mg/kg)	Migration* (µg/cm ²)
PS1:	Ifølge EN 71-3:	20 ml simulant			
Styren	Migration til 0,07 mol/L HCl	0,0158 dm ² 0,117 g	< 0,02	< 3,4	< 0,25
PS4:	Ifølge EN 71-3:	20 ml simulant			
Styren	Migration til 0,07 mol/L HCl	0,0134dm ² 0,111 g	< 0,02	< 3,6	< 0,30

* Migrationen er i første kolonne angivet i mg monomer per liter migrationsvæske, i anden kolonne angivet i mg monomer per kg legetøjsmateriale, og i tredje kolonne omregnet til mg monomer per cm² legetøjsmateriale.

8.7.1 Diskussion af resultaterne – runde 2

Der er ikke identificeret migration af restmonomer til mavesyre over detektionsgrænsen af nogen af de undersøgte monomerer (akrylonitril, butadien og styren) fra hverken ABS eller PS i nogen af de undersøgte legetøjsmaterialer. Detektionsgrænsen ved de gennemførte migrationsanalyser var 0,01 mg/liter migrationsvæske (svarende til 10 µg/liter) for akrylonitril og butadien og 0,02 mg/liter migrationsvæske (svarende til 20 µg/liter) for styren. Der er ikke identificeret andre resultater af migration af restmonomer fra legetøjsmaterialer til mavesyre i kortlægningen.

8.8 Diskussion af migrationsanalyserne

Der blev ikke identificeret migration af restmonomer til hverken kunstig sved, 20% ethanol, kunstigt spyt, demineraliseret vand eller mavesyre ved nogen af de undersøgte monomerer (akrylonitril, butadien og styren) fra hverken ABS eller PS i nogen af de i alt fire undersøgte legetøjsmaterialer. Detektionsgrænsen ved de gennemførte migrationsanalyser var 0,01 mg/liter migrationsvæske (svarende til 10 µg/liter) for akrylonitril og butadien og 0,02 mg/liter migrationsvæske (svarende til 20 µg/liter) for styren.

Til sammenligning har ANEC i deres forslag til lovgivning for monomerer i legetøjsmaterialer angivet en migrationsgrænseværdi på 0,077 mg/liter simulant for styren ved 3 timers ekstraktion af legetøj eller en tredjedel af denne værdi, hvis der anvendes ekstraktionsproceduren som beskrevet i EN 71-10 (hvor der anvendes ekstraktion i 1 time). I EN 71-10 er der angivet, at der skal anvendes 10 cm² overfladeareal af legetøjsmateriale til 100 ml simulant. Ved migrationsanalyserne i dette projekt, er der foretaget migration til simulant i minimum 3 timer (med undtagelse af migrationen til 20 % ethanol) og helt op til 8 timer for migration til kunstigt sved. Forholdet mellem overfladeareal af legetøjsmaterialet og volumen af simulant var forskelligt afhængigt af legetøjsmaterialets udformning, men var i bedste tilfælde helt op til 147 cm² per 100 ml simulant. De fire undersøgte legetøjsmaterialer i dette projekt (ABS4, ABS10, PS1 og PS4) vil dermed overholde denne foreslåede grænseværdi for migration af styren.

9. Analyser på genanvendt plast

Resultater for analyser for indhold og migration af restmonomerer fra udvalgte genanvendte materialer (regenerat)

I dag fremstilles legetøj, så vidt det vides, udelukkende af nyvare, dvs. af nyfremstillet plastmateriale. Med de øgede krav til genanvendelse af plastmaterialer, der diskuteres i både dansk og EU-regi, kan man forestille sig, at fremstilling af legetøj i genanvendt plast (regenerat) kan blive aktuelt i fremtiden. Det blev derfor besluttet at foretage de tilsvarende indholds- og migrationsanalyser på genanvendt plast af ABS og PS.

Diverse firmaer (fremstillere af genanvendt plast) blev kontaktet, og der blev fremskaffet genanvendt materiale af både ABS og PS fra to forskellige danske firmaer. Begge firmaer angav, at den genanvendte plast stammer fra industrispild fra diverse virksomheder. Dette var den type genanvendt plast det var muligt at fremskaffe i disse to materialer. Den genanvendte plast af ABS stammede sandsynligvis fra fremstilling af legetøjsprodukter, men det var ikke muligt at få en klar identifikation af det tilsendte regenerat. Den genanvendte plast af PS stammede fra fødevarekontaktmateriale.

Der blev modtaget både granulat, dvs. genanvendt plast på pellet form, og genanvendt plast i form af prøveplader, hvor pellets er blevet støbt til plastplader. Prøvepladerne har således reelt været igennem alle de forarbejdningsprocesser, som legetøj fremstillet af genanvendt plast vil være det (shredding, skylning, opvarmning/pelletering samt opvarmning/støbning). Hvorimod granulatet i form af pellets mangler den sidste bearbejdningsproces (opvarmning og støbning).

Det skal bemærkes, at der blot er foretaget indholds- og migrationsanalyser for de relevante restmonomerer på et enkelt genanvendt materiale af ABS og et enkelt genanvendt materiale af PS. Det er væsentligt at være opmærksom på, at der kan forventes at være store variationer i indhold (og migration) af de relevante restmonomerer afhængig af, hvor plastmaterialet stammer fra. Da kilderne til genanvendt plast ikke nødvendigvis forbliver de samme, kan der forventes at være variationer i genanvendt materiale fra samme kilde over tid. Disse analyser giver således udelukkende et lille øjebliksbillede af indhold og migration af restmonomer fra de specifikke genanvendte materialer.

De genanvendte materialer, der er analyseret i dette projekt, benævnes følgende:

- ABS-G1, som er genanvendt materiale nr. 1 bestående af ABS
- ABS-G1-Pr, som er prøveplader støbt af det genanvendte materiale nr. 1 (ABS)
- PS-G1, som er genanvendt materiale nr. 1 bestående af PS
- PS-G1-Pr, som er prøveplader støbt af det genanvendte materiale nr. 1 (PS)

Der er foretaget følgende analyser på de genanvendte materialer, som svarer til (nogle af) de analyser, der er foretaget på legetøjsmaterialerne:

1. Indholdsanalyse af restmonomer – på pellets af genanvendt plast (dvs. på ABS-G1 og PS-G1)
2. Migration til mavesyre – på pellets (dvs. på ABS-G1 og PS-G1)

3. Migration til 20% ethanol (i 30 min ved 40 °C) – på prøveplader (dvs. på ABS-G1-Pr og PS-G1-Pr)

9.1 Analyser for indhold af restmonomer

Analyserne for indhold af restmonomerer i det genanvendte plast blev analyseret ved samme metode som indholdsanalyserne for legetøjet beskrevet i afsnit 7.1 "Analysemetode for indholdsanalyserne".

9.1.1 Resultater af indholdsanalyserne for genanvendt plast

Resultaterne af indholdsanalyserne af den genanvendte plast er angivet i tabellerne nedenfor (TABEL 26 til TABEL 27). Der er angivet en tabel for hver type undersøgt materiale. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet.

TABEL 26. Indhold af restmonomererne akrylonitril, butadien og styren i ét materiale af genanvendt ABS. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet.

Produkt nr.	Indhold akrylonitril (mg/kg)	Indhold butadien (mg/kg)	Indhold styren (mg/kg)
ABS-G1	10	2,1	330

TABEL 27. Indhold af restmonomeren styren i ét materiale af genanvendt PS. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet.

Produkt nr.	Indhold styren (mg/kg)
PS-G1	270

9.2 Analyser for migration af restmonomer

Analyserne for migration af restmonomerer fra det genanvendte plast blev analyseret ved samme metode som migrationsanalyserne for legetøjet beskrevet i afsnit 8.6 "Analysemetode for migrationsanalyserne – runde 2".

9.2.1 Resultater af migrationsanalyserne for genanvendt plast

Resultaterne af indholdsanalyserne af det genanvendte plast er angivet i tabellerne nedenfor (TABEL 28 til TABEL 29). Der er angivet en tabel for hver type undersøgt materiale. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet. Det skal bemærkes, at migration til mavesyre blev udført på granulatet (ABS-G1 og PS-G1), mens migration til 20 % ethanol blev udført på prøveplader (ABS-G1-Pr og PS-G1-Pr). Der blev ikke identificeret en migration over detektionsgrænsen ved nogen af analyserne. Det er derfor detektionsgrænsen (hhv. 0,01 og 0,02 mg/liter), der er angivet i tabellerne nedenfor. I de sidste to kolonner er angivet de omregnede værdier, hvor en migration svarende til detektionsgrænsen er omregnet til hhv. per kg legetøjsmateriale og per cm² overfladeareal af legetøjsmaterialet.

TABEL 28. Migration af restmonomererne akrylonitril, butadien og styren fra ét materiale af genanvendt ABS. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet.

Produkt nr.	Monomer	Migrationsbetingelser	Prøvemateriale anvendt	Migration* (mg/liter)	Migration* (mg/kg)	Migration* (µg/cm ²)
-------------	---------	-----------------------	------------------------	--------------------------	-----------------------	-------------------------------------

ABS-G1	Akrylonitril	Ifølge EN 71-3:	20 ml simulant	< 0,01	< 1,8	-
	Butadien	Migration til	0,111 g	< 0,01	< 1,8	-
	Styren	0,07 mol/L HCl		< 0,02	< 3,6	-
ABS-G1-Pr	Akrylonitril	20 % ethanol	50 ml simulant	< 0,01	< 0,042	< 0,005
	Butadien	30 min ved 40°C	0,93 dm ²	< 0,01	< 0,042	< 0,005
	Styren	Omrøring	11,9 g	< 0,02	< 0,084	< 0,010

* Migrationen er i første kolonne angivet i mg monomer per liter migrationsvæske, i anden kolonne angivet i mg monomer per kg legetøjsmateriale, og i tredje kolonne omregnet til mg monomer per cm² legetøjsmateriale.

TABEL 29. Migration af restmonomeren styren fra ét materiale af genanvendt PS. Det gennemsnitlige resultat af de to dobbeltbestemmelser er angivet.

Produkt nr.	Monomer	Migrationsbetingelser	Prøvemateriale anvendt	Migration* (mg/liter)	Migration* (mg/kg)	Migration* (µg/cm ²)
PS-G1	Styren	Ifølge EN 71-3:	20 ml simulant			
		Migration til 0,07 mol/L HCl	0,102 g	< 0,02	< 3,9	-
PS-G1-Pr	Styren	20 % ethanol	50 ml simulant			
		30 min ved 40°C	1,11 dm ²	< 0,02	< 0,15	< 0,0092
		Omrøring	6,78 g			

* Migrationen er i første kolonne angivet i mg monomer per liter migrationsvæske, i anden kolonne angivet i mg monomer per kg legetøjsmateriale, og i tredje kolonne omregnet til mg monomer per cm² legetøjsmateriale.

9.3 Diskussion af analyseresultater

Der forventes at være store variationer i indhold (og migration) af de relevante restmonomerer i genanvendt materiale afhængig af, hvor det stammer fra. Kilderne til de genanvendte materialer er ikke nødvendigvis de samme hele tiden, og der kan dermed også forventes at være variationer i indhold (og migration) af restmonomerer over tid.

De undersøgte genanvendte materialer (i form af industrispild) i ABS og PS ser ikke ud til at være anderledes end det undersøgte virgine (nyvare) ABS og PS-materiale til legetøj mht. indhold og migration af de relevante monomerer. Se TABEL 30 nedenfor, hvor indholdsanalyserne af restmonomer fra de 10 undersøgte legetøjsmaterialer af ABS og de 5 undersøgte legetøjsmaterialer af PS er sammenlignet med det ene genanvendte materiale af henholdsvis ABS og PS.

TABEL 30. Indhold af restmonomererne akrylonitril, butadien og styren i legetøjsmaterialer af ABS (10 prøver) og PS (5 prøver) undersøgt i dette projekt (gennemsnit, laveste og højeste koncentration) sammenholdt med genanvendt plastmateriale af ABS og PS

Produkt nr.	Indhold akrylonitril (mg/kg)	Indhold butadien (mg/kg)	Indhold styren (mg/kg)
ABS			
Gennemsnit	27	0,6	842
Min.	8	0,23	590
Max.	64	1,55	1350
ABS-G1	10	2,1	330

Produkt nr.	Indhold akrylonitril (mg/kg)	Indhold butadien (mg/kg)	Indhold styren (mg/kg)
PS			
Gennemsnit	-	-	351
Min.	-	-	230
Max.	-	-	490
PS-G1	-	-	270

Med hensyn til migration af restmonomerer fra genanvendt materiale af ABS og PS er der heller ikke her identificeret en migration over detektionsgrænsen for de undersøgte monomerer.

Det skal bemærkes, at analyserne på genanvendt materiale i dette projekt er foretaget på den 'reneste' form af genanvendt materiale, der forekommer – nemlig industrispild. Med 'ren' tænkes her udelukkende på (sortering i) plasttype, dvs. at industrispild af ABS kan forventes at bestå af 100 % ABS.

10. Farevurdering

Farevurdering af de fire relevante kræftfremkaldende monomerer

Som beskrevet i afsnit 6.2 "Monomerer og materialer i fokus" blev det besluttet at fokusere på fire af de fem relevante kræftfremkaldende monomerer, som ifølge kortlægningen ser ud til at forekomme i materialer i legetøj, og som ser ud til at blive anvendt hyppigt eller i flere typer legetøjsmaterialer. De fire monomerer er:

- Akrylonitril (i f.eks. ABS)
- 1,3-butadien (i f.eks. ABS, SBC)
- Styren (i f.eks. ABS, PS, SEBS, SBC)
- Vinylchlorid (i PVC)

Det er således de samme fire monomerer, der er foretaget farevurdering, eksponeringsberegninger og risikovurdering for. Da dette projekt har haft fokus på kræftfremkaldende monomerer, vil farevurderingen primært fokusere på de kræftfremkaldende effekter.

10.1 Akrylonitril

Til sundhedsvurderingen for akrylonitril er der hovedsageligt anvendt følgende kilder: ECHA's opinion udført af RAC (Committee for Risk Assessment) angående vurdering af grænseværdi i arbejdsmiljøet for akrylonitril (ECHA RAC, 2018a) og tilhørende bilag (ECHA RAC, 2018b), ECHA's forslag til EU-grænseværdi for akrylonitril i arbejdsmiljøet (ECHA, 2017), EU's risikovurdering (EU RAR, 2004), US EPA toksikologiske vurdering (External Review Draft) (US EPA, 2011), ECHA's database over registrerede stoffer (ECHA RSD, 2018) og ATSDR's toksikologiske profil (ATSDR, 1990).

Akrylonitril har en harmoniseret klassificering som (ECHA C&L, 2018):

- Flam. Liq. 2, H225 "Meget brandfarlig væske og damp"
- Carc. 1B, H350 "Kan fremkalde kræft"
- Acute Tox. 3 *¹⁹, H331 "Giftig ved indånding"
- Acute Tox. 3 *, H311 "Giftig ved hudkontakt"
- Acute Tox. 3 *, H301 "Giftig ved indtagelse"
- STOT SE 3, H335 "Kan forårsage irritation af luftvejene"
- Skin Irrit. 2, H315 "Forårsager hudirritation"
- Eye Dam. 1, H318 "Forårsager alvorlig øjenskade"
- Skin Sens. 1, H317 "Kan forårsage allergisk hudreaktion"
- Aquatic Chronic 2, H411 "Giftig for vandlevende organismer, med langvarige virkninger"

Grænseværdien i arbejdsmiljøet for akrylonitril er fastsat til 2 ppm eller 4 mg/m³. Akrylonitril har anmærkningerne H og K, hvilket betyder, at stoffet kan optages gennem huden (H), og at stoffet er kræftfremkaldende (K) (AT, 2007). Grænseværdien for akrylonitril i arbejdsmiljøet har i 2017 været under vurdering i RAC, og konklusionen var, at nedenstående lavere grænseværdi bør fastsættes for akrylonitril som en EU-grænseværdi. Grænseværdien er dog endnu

¹⁹ Stjernen (*) ved disse Actue Tox. 3 klassificeringer betyder, at denne klassificering skal anvendes som minimumsklassificering, men skal klassificeres i en mere alvorlig farekategori, hvis yderligere data tyder på en klassificering i en mere alvorlig kategori (ifølge Annex VI, afsnit 1.2.1 i CLP forordningen).

ikke officielt blevet vedtaget som en EU-grænseværdi, dvs. sat i Annex til EU Direktiv nr. 164, 2017.

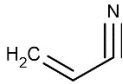
- Grænseværdi som TWA (time-weighted average) over 8 timer: 1 mg/m³
- STEL (15 min.) (Short Term Exposure Limit): 4 mg/m³

Der fastsættes kvalitetskriterier for bl.a. drikkevand med baggrund i miljøbeskyttelsesloven. Disse kvalitetskriterier anvendes som vejledende grænseværdier og er sundhedsrelaterede værdier, som er baseret på toksikologiske vurderinger af de specifikke stoffer. Akrylonitril er på listen over drikkevandskvalitetskriterier med et drikkevandskvalitetskriterium på 0,1 µg/liter (Miljøstyrelsen, 2018).

10.1.1 Identifikation og fysisk-kemiske parametre

De fysisk-kemiske parametre for akrylonitril er angivet i TABEL 31 nedenfor.

TABEL 31. Fysisk-kemiske parametre for akrylonitril (ECHA RSD, 2018)

Kemisk navn	Akrylonitril
Synonymer	Prop-2-enenitrile
CAS nr. / EC nr.	107-13-1 / 203-466-5
Struktur	
Molekylformel	C ₃ H ₃ N
SMILES kode	C=CC#N
Molmasse	53,06
Fysisk tilstandsform (v. 20 °C)	Farveløs væske
Densitet	0,8 g/cm ³
Smeltepunkt	-83,5 °C
Kogepunkt (v. 1013 hPa)	77,3 °C
Damptryk (v. 20 °C)	115 hPa
Octanol-vand fordelingskoefficient (Log K _{ow}) (v. 25 °C)	1,04 (ved 21 °C)
Vandopløselighed (v. 20 °C)	Meget høj 73 g/liter
Opløselighed i ethanol (v. 30 °C)	Er opløselig ²⁰ Ingen data

10.1.2 Baggrunds niveauer

Akrylonitril findes i små koncentrationer i udeluften, men vil primært være koncentreret i nærheden af industriel produktion. I ECHA RAC (2018b) rapporteres om niveauer af akrylonitril i ikke forurenede områder mellem 0,01 µg/m³ (i Holland i 2010 baseret på spredningsmodeller) og 0,0052 µg/m³ (i USA i 2010 baseret på gennemsnittet af 46 24-timers målinger). I nærheden af relevant industriel produktion er der rapporteret om niveauer mellem < 2,2 og op til 100 µg/m³.

Akrylonitril er desuden fundet i indeluften i rygerhjem. ECHA RAC (2018b) rapporterer niveauer på mellem 0,1 og 8,2 µg/m³ (på hospitaler) og niveauer på 0,5 til 1,2 µg/m³ i rygerhjem.

²⁰ http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8764818.htm

I EU RAR (2004) er der angivet et estimat (modelleret via EUSES) for dagligt indtag af akrylonitril via miljøet på i alt 0,103 µg/kg lgv/dag, som er fordelt på:

- Indtag via drikkevand: 0,0801 µg/kg lgv/dag
- Indtag via føde: 0,0077 µg/kg lgv/dag (heraf er den primære kilde fisk)
- Indtag via luft: 0,0152 µg/kg lgv/dag

EU RAR (2004) beregner desuden det teoretiske maksimale indtag af akrylonitril via føden på baggrund af migration af akrylonitril fra ABS-holdige fødevarekontaktmaterialer. Denne beregning blev baseret på en migrationsgrænseværdi på 0,02 mg akrylonitril/kg fødevare, en antagelse om at 5 % af føden er indpakket i ABS, en gennemsnitligt indtag af 2 kg fødevare og en kropsvægt på 70 kg. Herved beregner EU RAR (2004) en maksimal daglig eksponering via fødevarekontaktmaterialer på 0,03 µg/kg lgv/dag. Det skal dog bemærkes, at migrationsgrænseværdien for akrylonitril i dag er halveret til 10 µg/kg fødevare (0,01 mg/kg fødevare) (se afsnit 3.2 "Lovgivning for monomerer i fødevarekontaktmaterialer").

Til sammenligning vil indånding af akrylonitril fra indeklima i rygerhjem give en daglig eksponering på max. 0,3 µg/kg lgv/dag for voksne baseret på en inhalationsrate på 18 m³/døgn og kropsvægt på 70 kg og max. 0,8 µg/kg lgv/dag for små børn (< 3 år) baseret på en inhalationsrate på 7 m³/døgn og en kropsvægt på 10 kg (RIVM, 2014) baseret på den maksimale angivne koncentration i indeklimaet på 1,2 µg/m³. Dvs. daglig eksponering i rygerhjem ser ud til at være det væsentligste bidrag til eksponering for akrylonitril. Til sammenligning har US EPA (2011) angivet en RfC (Reference Concentration) på 0,9 µg/m³, hvilket betyder, at RfC kan overskrides alene ud fra baggrundseksponeringen i rygerhjem.

Baseret på det fastsatte drikkevandskvalitetskriterium for akrylonitril i drikkevand på 0,1 µg/liter vil dette svare til en daglig eksponering på 0,03 µg/kg lgv/dag for et barn på 10 kg og 0,004 µg/kg lgv/dag for en voksen på 70 kg (se Bilag 2.5 "Anvendte værdier i eksponerings- og risikoberegningerne", RIVM (2014)) og en antagelse om indtag af 3 liter vand per dag (via føden og som drik).

Med en antagelse om indånding af 1,08 m³/time i 8 timer (indåndingsrate for voksne ved let aktivitet (RIVM, 2014)) vil en voksen arbejder være udsat for en maksimal daglig eksponering på 123 µg akrylonitril/kg lgv/arbejdsdag ved anvendelse af den foreslåede EU-grænseværdi i arbejdsmiljøet på 1 mg/m³ og en antagelse om en kropsvægt på 70 kg. Denne beregning forudsætter selvfølgelig ingen brug af personlige værnemidler eller udsugning.

10.1.3 Optagelse og distribution

Akrylonitril er hurtigt og næsten fuldstændigt absorberet og i stor udstrækning fordelt i kroppen efter oralt indtag, dermalt optag eller inhalation (EU RAR, 2004; US EPA, 2011). Humane data viser, at dermalt optag af akrylonitril er højt og tæt på 100 % som for oralt optag (ECHA RAC, 2018b).

Uanset eksponeringsvej udskilles akrylonitril primært via urinen eller udåndingsluften dels som akrylonitril og dels som dets metabolitter (EU RAR, 2004; US EPA, 2011). Akrylonitril metaboliseres på to forskellige måder i kroppen, som kan være afhængig af niveauet for eksponering (EU RAR, 2004). Den primære metabolit fra begge nedbrydningsveje er cyanid, som er en del af forklaringen på akrylonitrils giftige egenskaber (ECHA RAC, 2018a).

Til brug for eksponeringsberegningerne anvendes derfor et dermalt optag på 100 % og et oralt optag på 100 %, som også angivet i ECHA RAC (2018b).

10.1.4 Akutte og kroniske effekter

Akrylonitril er akut toksisk og anses for at være neurotoksisk. Akrylonitril forårsager desuden irritation af hud, øjne og luftveje og anses desuden for at kunne fremkalde hudallergi. En del af denne toksicitet skyldes, at akrylonitril omdannes til cyanid i kroppen (ECHA RAC, 2018a). Derfor har akrylonitril en harmoniseret klassificering som STOT SE 3, H335 "Kan forårsage irritation af luftvejene", Skin Irrit. 2, H315 "Forårsager hudirritation", Eye Dam. 1, H318 "Forårsager alvorlig øjenskade", Skin Sens. 1, H317 "Kan forårsage allergisk hudreaktion".

Akrylonitril anses ikke for at have effekter på reproduktionsevnen eller fertiliteten, idet udviklingsmæssige effekter udelukkende ses ved doser, der også er giftige for moderdyr (ECHA RAC, 2018a).

RAC konkluderer, at akrylonitril er genotoksisk *in vitro*, og at dets direkte nedbrydningsprodukt (for metaboliseringsvejen for lave orale doser (EU RAR, 2004)) ser ud til at fungere direkte som et mutagen. Der er ikke klare beviser for, at akrylonitril er genotoksisk *in vivo*, men de tilgængelige data er ikke tilstrækkelige til at udelukke en risiko for mutagenicitet, hvor der er set kræftfremkaldende effekter i dyr (ECHA RAC, 2018a).

RAC angiver, at den kritiske effekt for akrylonitril er stoffets kræftfremkaldende egenskaber, og at den potentielt mest relevante effekt for mennesker er hjernetumorer, som er observeret hos rotter udsat for akrylonitril. Selvom der forefindes rimelig omfattende epidemiologiske data, bekræfter de ikke en årsagssammenhæng mellem eksponering for akrylonitril i arbejdsmiljøet og øget forekomst af kræft et bestemt sted i kroppen (ECHA RAC, 2018a).

Selvom akrylonitril kan have et genotoksisk potentiale og derfor kan betragtes som et genotoksisk carcinogen, konkluderer RAC, at der er tungtvejende beviser for indirekte skader på DNA som den primære mekanisme for dannelse af hjernetumorer i rotter. Denne mekanisme bekræfter en ikke-lineær dosis-respons sammenhæng, som også underbygges af de epidemiologiske data for akrylonitril (ECHA RAC, 2018a). RAC konkluderer imidlertid, at ved eksponering under den grænseværdi de har foreslået på 1 mg/m³ i arbejdsmiljøet vil der ikke kunne forventes nogen signifikant kræftirisiko for arbejdere (ECHA RAC, 2018a).

10.1.5 Kritisk effekt og beregning af DNEL/DMEL

Den kritiske effekt for akrylonitril er stoffets kræftfremkaldende egenskaber, og den mest relevante effekt for mennesker er hjernetumorer (ECHA RAC, 2018a). RAC foreslår som beskrevet ovenfor en grænseværdi i arbejdsmiljøet på 1 mg/m³ og påpeger, at der ikke kan forventes en signifikant kræftirisiko for arbejdere, der eksponeres for akrylonitril-niveauer under denne værdi. En fastsat grænseværdi i arbejdsmiljøet kan dog ikke nødvendigvis overføres til en kontinuerlig daglig eksponering for den almindelige befolkning. Foretages denne beregning (som beskrevet ovenfor), vil det resultere i en daglig eksponering på 123 µg akrylonitril/kg lgv/dag.

Til sammenligning har US EPA (2011) angivet en RfD (Reference Dose) på 0,3 µg/kg lgv/dag og en RfC (Reference Concentration) på 0,9 µg/m³ – altså niveauer, der er væsentligt lavere end den af RAC foreslåede grænseværdi i arbejdsmiljøet. Disse værdier dækker imidlertid over ikke-kræftfremkaldende effekter.

I ECHA's registrering af akrylonitril angives nedenstående værdier for DNEL (Derived No Effect Level) for akrylonitril (ECHA RSD, 2018). Det skal dog bemærkes, at DNELs angivet i forbindelse med registreringsdossiers er angivet af industrien og er ikke gennemset af ECHA:

- Arbejdere – langvarig eksponering via indånding, systemiske effekter: "høj risiko (ingen DNEL udledt), effekt: kræft"
- Arbejdere – langvarig eksponering via indånding, lokale effekter: 1,8 mg/m³
- Almindelig befolkning – langvarig eksponering via indånding, systemiske effekter: 0,1 mg/m³

- Almindelig befolkning – langvarig eksponering via huden, systemiske effekter: 0,009 mg/kg lgv/dag eller 9 µg/kg lgv/dag
- Almindelig befolkning – langvarig eksponering via oralt indtag, systemiske effekter: 0,009 mg/kg lgv/dag eller 9 µg/kg lgv/dag

I et arbejdsdokument udarbejdet af Tyskland til EU's ekspertgruppe for sikkerhed for legetøj ('EU Expert Group on Toy Safety') undergruppen 'Kemikalier' ('sub group chemicals'), og som også er beskrevet i Lenzner et al. (2018), anvendes en beregnet oral dosis på 1,9 ng/kg lgv/dag, som giver en acceptabel yderligere risiko for kræft i levetiden på 1×10^{-6} . Denne værdi stammer fra SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety), SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks) og SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), der i 2008 udarbejdede en opinion angående TTC (Threshold of Toxicological Concern), hvor de fastsatte en række grænseværdier for kemiske stoffer i kosmetik og andre forbrugerprodukter, herunder akrylonitril. De anvender her en model med lineær ekstrapolation og beregner sig frem til denne grænseværdi på 1,9 ng/kg lgv/dag for akrylonitril (SCCP, 2008). Det skal bemærkes, at RAC imidlertid i 2018 (ECHA RAC, 2018a) konkluderer, at der er en ikke-lineær dosis-respons sammenhæng for akrylonitril. Spørgsmålet er derfor om samme lineære ekstrapolation vil blive foretaget i dag.

Det kan derfor diskuteres, hvilken værdi der er mest rigtig at anvende i risikoberegningerne, da SCCP's værdi baseret på TTC-konceptet er væsentlig lavere end andre nævnte grænseværdier, og forudsætter en lineær dosis-respons sammenhæng, hvor RAC i 2018 har konkluderet det modsatte er tilfældet. Som worst-case anvendes imidlertid værdien **1,9 ng/kg lgv/dag** for en yderligere risiko for kræft i levetiden på 1×10^{-6} .

10.2 Butadien

Til sundhedsvurderingen for butadien er der primært anvendt følgende dokumenter: "Concise International Chemical Assessment Document 30" for butadien (WHO, 2001), "Health Assessment of Butadiene" af US EPA (2002), EU's risikovurdering af butadien (EU RAR, 2002) og en "Substance Evaluation Report" for butadien udført af den tyske instans BAuA (Federal Institute for Occupational Safety and Health) i ECHA-regi (BAuA, 2015).

Butadien har en harmoniseret klassificering som (ECHA C&L, 2018):

- Flam. Gas 1, H220 "Yderst brandfarlig gas"
- Press. Gas
- Carc. 1A, H350 "Kan fremkalde kræft"
- Muta. 1B, H340 "Kan forårsage genetiske defekter"

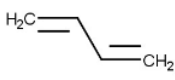
Butadien er optaget på CoRAP listen (Community Rolling Action Plan), dvs. at EU-medlemsstater har vurderet eller vil evaluere stoffet. Dette er sket via den såkaldte "Substance Evaluation Report" af BAuA (2015).

Grænseværdien i arbejdsmiljøet for butadien er fastsat til 10 ppm eller 22 mg/m³. Butadien har anmærkningen K, hvilket betyder, at stoffet er kræftfremkaldende (AT, 2007).

10.2.1 Identifikation og fysisk-kemiske parametre

De fysisk-kemiske parametre for butadien er angivet i TABEL 32 nedenfor.

TABEL 32. Fysisk-kemiske parametre for butadien (ECHA RSD, 2018)

Kemisk navn	1,3-Butadien
Synonymer	Buta-1,3-dien
CAS nr. / EC nr.	106-99-0 / 203-450-8
Struktur	
Molekylformel	C ₄ H ₆
SMILES kode	C=CC=C
Molmasse	54,0916
Fysisk tilstandsform (v. 20 °C)	Farveløs gas
Densitet	0,62 g/cm ³ (EU RAR, 2002)
Smeltepunkt	- 108,9 °C
Kogepunkt (v. 1013 hPa)	- 4,4 °C
Damptryk (v. 20 °C)	2440 hPa ²¹
Octanol-vand fordelingskoefficient (Log K _{ow}) (v. 25 °C)	1,99
Vandopløselighed (v. 20 °C)	Lav vandopløselighed 0,735 g/liter
Opløselighed i ethanol (v. 30 °C)	Er opløselig ²² Ingen data

10.2.2 Baggrundsniveauer

Butadien kan findes i koncentrationer på mellem 0,1 til 1,0 ppb i udeluften (svarende til mellem 0,2 og 2,3 µg/m³). Disse data stammer fra målinger udført i 1980'erne og 1990'erne i USA (US EPA, 2002). WHO (2001) rapporterer om lignende niveauer i udeluften i Canada på omkring 0,2 til 1 µg/m³ (50% til 95% percentil), men med højere koncentrationer i bymæssig bebyggelse (op til 1,3 µg/m³ for 95% percentilen). Denne koncentration er forholdsvis konstant ifølge US EPA (2002) på trods af, at butadien nedbrydes forholdsvist hurtigt (oxideres) i luften.

Udslip af butadien til miljøet sker udelukkende via emissioner til luften. US EPA (2002) angiver, at de totale emissioner af butadien til miljøet stammer fra industriel produktion (1,6 %), mobile kilder såsom transportmidler (78,8 %) og andre forskellige forbrændingskilder (19,6 %). Butadien dannes ved ufuldstændig forbrænding af fossile brændsler, hvorfor transportmidler er en af de primære kilder til emission af butadien i miljøet. Af denne årsag vil koncentrationen af butadien i indeklimaet også afhænge af, om der er tale om rygermiljøer eller ej, da butadien også dannes ved cigaretrykning (US EPA, 2002). WHO (2001) angiver niveauer på mindre end 1 µg/m³ i ikke-rygerhjem, men koncentrationer mellem 1,3 og 18,9 µg/m³ i rygerhjem. EU RAR (2002) regner med en baggrundskoncentration i indeluft på 2,2 µg/m³ i gennemsnit og angiver, at dette svarer til en daglig eksponering på 11 µg/dag (dvs. 1,1 µg/kg lgv/dag for et barn på 10 kg). For børn udsat for passiv rygning vil den daglige eksponering være højere.

EU RAR (2002) angiver desuden et teoretisk worst-case oralt indtag af butadien monomer, som migrerer fra emballagemateriale til fødevarer baseret på den daværende migrationsgrænse for butadien i fødevarekontaktmaterialelovgivningen på 0,02 mg/kg fødevare. Dette resulterer i et worst-case indtag for et lille barn på 1,2 µg/kg lgv/dag. BAuA (2015) påpeger, at

²¹ Ifølge EU RAR rapport på 1,3-butadien (<https://echa.europa.eu/documents/10162/1f512549-5bf8-49a8-ba51-1cf67dc07b72>)

²² https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_3-butadiene#section=Top

migrationsgrænsen siden da er sænket til 0,01 mg/kg, og at der i Tysklands overvågningsprogram for fødevarer ikke er rapporteret om niveauer af butadien i fødevarer. Eksponering via luften (ude- og indeluft) kan således forventes at være den primære kilde til baggrundseksponering for butadien.

10.2.3 Optagelse og distribution

Butadien absorberes via lungerne i både mennesker og i dyr, og dette anses for at være den vigtigste eksponeringsvej. Der findes ikke data angående butadiens potentiale for absorption via oral eller dermale eksponeringsveje. EU RAR (2002) beskriver imidlertid, at med baggrund i de fysiske-kemiske egenskaber af butadien anses det for at være usandsynligt, at der forekommer et væsentligt optag via huden eller oralt.

Når først butadien er absorberet, distribueres stoffet i stor udstrækning i hele kroppen. Den primære udskillelsesvej for butadien og dets metabolitter er via urinen eller udåndingsluften (EU RAR, 2002).

I og med at der ikke findes data for butadiens optag i kroppen, anvendes 100 % optag som worst-case for alle eksponeringsveje – selvom EU RAR (2002) påpeger, at dermalt optag ikke vil være væsentligt.

10.2.4 Akutte og kroniske effekter

Den akutte toksicitet af butadien er lav, og butadien klassificeres heller ikke som akut giftigt. Der er ikke noget der tyder på, at butadien er irriterende for hud eller øjne, og butadien anses heller ikke for at være allergifremkaldende (BAuA, 2015).

Butadien er genotoksisk både *in vitro* og *in vivo* og er derfor også klassificeret med en harmoniseret klassificering som Muta. 1B, H340 "Kan forårsage genetiske defekter" (BAuA, 2015).

Eksponering for butadien via indånding har resulteret i udvikling af kræft i både mus og mennesker (set i arbejdsmiljøet). EU konkluderede i deres risikovurdering af butadien i 2002, at butadien skal anses for at være kræftfremkaldende for mennesker. IARC har senere (i 2008) konkluderet, at der er tilstrækkelige beviser for butadiens kræftfremkaldende egenskaber i både mennesker og dyr. En af de hyppigst angivne kræftformer i mennesker er leukæmi (BAuA, 2015). Butadien er således et genotoksisk carcinogen og klassificeres også med den harmoniserede klassificering som Carc. 1A, H350 "Kan fremkalde kræft".

Butadien anses for at have et lavt potentiale for effekter på reproduktionsevnen eller fertiliteten, idet udviklingsmæssige effekter udelukkende ses ved doser, der også er giftige for moderdyr (BAuA, 2015).

10.2.5 Kritisk effekt og beregning af DNEL/DMEL

Den kritiske effekt af butadien er stoffets kræftfremkaldende egenskaber. BAuA (2015) angiver, at da butadien er et genotoksisk carcinogen, er det generelt accepteret, at der ikke er en nedre grænse for stoffets kræftfremkaldende potentiale. Der kan derfor ikke udledes en DNEL-værdi, men en DMEL-værdi (Derived Minimum Effect Level) skal udledes i stedet.

I ECHA's registrering af butadien angives nedenstående værdier for DMEL for butadien (ECHA RSD, 2018). Der er udelukkende angivet DMEL for inhalation og ikke for dermal og oral eksponering, hvor der angives "ingen fare identificeret". Det skal dog bemærkes, at DNELs angivet i forbindelse med registreringsdossiers er angivet af industrien og er ikke gennemset af ECHA:

- Arbejdere – langvarig eksponering via indånding, systemiske effekter: 2,21 mg/m³
- Almindelig befolkning – langvarig eksponering via indånding, systemiske effekter: 0,265 mg/m³

I BAuA (2015) angives imidlertid DMEL-værdier, der er langt lavere. De beregner en DMEL-værdi på 11 µg/m³ baseret på en 'lifetime risk' for leukæmi på 1 til 100.000. Denne værdi omregnes til en DMEL-værdi på 1,5 µg/m³ for forbrugere, når der tages højde for 24 timers eksponering (modsat 8 timers arbejdsdag) og 70 års levetid (modsat 40 års arbejde). På tilsvarende vis omregnes disse DMEL-værdier for inhalation til DMEL for oralt indtag til 0,43 µg/kg lgv/dag for voksne (0,72 µg/kg lgv/dag for 3-årige børn) ved at anvende en inhalationsrate på 20 m³ for voksne (7 m³ for 3-årige børn) og en kropsvægt på 70 kg for voksne (14,5 kg for 3-årige børn). Anvendes der en kropsvægt på 10 kg for et 1-2-årigt barn (som generelt anvendt i denne rapport), giver det i stedet en DMEL-værdi for små børn på 1,05 µg/kg lgv/dag.

Til sammenligning angiver US EPA (2002) en RfC (Reference Concentration) for butadien på 0,9 ppb (eller 2,1 µg/m³) baseret på svind af æggestokke hos mus.

Som worst-case anvendes den laveste beskrevne værdi, dvs. DMEL-værdien angivet i BAuA (2015), som også er den nyeste vurdering af butadien. BAuA angiver en værdi på **0,72 µg/kg lgv/dag** for 3-årige børn.

10.3 Styren

Til brug for sundhedsvurderingen af styren er der anvendt ECHA's 'Annex XV transitional report' på styren (ECHA, 2009), som er tilsvarende EU-risikovurderingsrapporten (RAR) fra 2008, der ikke blev færdiggjort inden 1. juni 2008 (EU, 2008), Miljøstyrelsens LOUS-rapport på styren (Kjølholt et al., 2014), ATSDR's 'Toxicological profile' for styren (ATSDR, 2010), ECHA's risikovurderingskomité vurdering af styren (RAC, 2012), ECHA's database over registrerede stoffer (ECHA RSD, 2018) samt IARC's revurdering af styren angående kræftfremkaldende egenskaber (IARC, 2018).

Styren har en harmoniseret klassificering som (ECHA C&L, 2018):

- Flam. Liq. 3, H226 "Brandfarlig væske og damp"
- Repr. 2, H361d "Mistænkes for at skade det ufødte barn"
- Acute Tox. 4 *²³, H332 "Farlig ved indånding"
- STOT RE 1, H372 (hearing organs) "Forårsager organskader ved længerevarende eller gentagen eksponering" – her specifikt på hørelsen
- Skin Irrit. 2, H315 "Forårsager hudirritation"
- Eye Irrit. 2, H319 "Forårsager alvorlig øjenirritation"

Grænseværdien i arbejdsmiljøet for styren er fastsat til 25 ppm eller 105 mg/m³. Styren har anmærkningerne L, H og K, hvilket betyder, at grænseværdien er en loftsværdi (L), der på intet tidspunkt må overskrides, at stoffet kan optages gennem huden (H), og at stoffet er kræftfremkaldende (K) (AT, 2007).

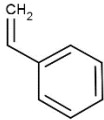
Via den tidligere drikkevandsbekendtgørelse (BEK nr. 1024, 2011) var styren begrænset i drikkevand via en grænseværdi på 1 µg/liter vand målt ved forbrugerens taphane, men i den eksisterende drikkevandsbekendtgørelse (BEK nr. 1068, 2018) er der ikke fastsat en specifik grænseværdi for styren. Til gengæld er der fastsat et drikkevandskvalitetskriterium for styren på 1 µg/liter (Miljøstyrelsen, 2018). Dette drikkevandskvalitetskriterium anvendes som en vejledende grænseværdi og er en sundhedsrelateret værdi, som er baseret på en toksikologisk vurdering af stoffet. WHO (2003) har fastsat en grænseværdi for drikkevand for styren på 20 µg/liter.

²³ Stjernen (*) ved denne klassificering betyder, at denne klassificering skal anvendes som minimumsklassificering, men skal klassificeres i en mere alvorlig farekategori, hvis yderligere data tyder på en klassificering i en mere alvorlig kategori (ifølge Annex VI, afsnit 1.2.1 i CLP forordningen).

10.3.1 Identifikation og fysisk-kemiske parametre

De fysisk-kemiske parametre for styren er angivet i TABEL 33 nedenfor.

TABEL 33. Fysisk-kemiske parametre for styren (ECHA RSD, 2018; IARC, 2018)

Kemisk navn	Styren
Synonymer	Ethenylbenzen, phenylethylen, vinylbenzen
CAS nr. / EC nr.	100-42-5 / 202-851-5
Struktur	
Molekylformel	C ₈ H ₈
SMILES kode	C=CC1=CC=CC=C1
Molmasse	104,15
Fysisk tilstandsform (v. 20 °C)	Farveløs til gullig væske, skarp lugt
Densitet	0,9 g/liter
Smeltepunkt	- 31 °C
Kogepunkt (v. 1013 hPa)	145 °C
Damptryk (v. 20 °C)	6,67 hPa
Octanol-vand fordelingskoefficient (Log K _{OW}) (v. 25 °C)	2,96
Vandopløselighed (v. 20 °C)	Lav til uopløselig 0,32 g/liter (v. 25 °C)
Opløselighed i ethanol (v. 30 °C)	Er opløselig ²⁴ Ingen data

10.3.2 Baggrunds niveauer

Små niveauer af styren forekommer naturligt i fødevarer såsom frugter, grøntsager, nødder og kød. Derudover kan små mængder styren blive overført fra styren-baseret emballage til fødevarer (ATSDR, 2010).

Styren forekommer desuden i små mængder i luften pga. kilder såsom trafik og kemisk industri (IARC, 2018; ATSDR, 2010). ATSDR (2010) angiver baggrunds niveauer af styren i luften på 0,07 til 4,6 ppb i bymæssig bebyggelse (svarende til 0,29 til 19,6 µg/m³) og 0,06 til 0,1 ppb i forstadsområder/landlige områder (svarende til 0,26 til 0,43 µg/m³). Indendørs er der angivet koncentrationer af styren på mellem 0,07 til 11,5 ppb (svarende til 0,29 til 49 µg/m³). Indendørs er de primære kilder til styren cigaretrykning og fotokopimaskiner (ATSDR, 2010).

Den almindelige befolkning eksponeres generelt til en total daglig mængde af styren på 8,2 - 55,2 µg/dag (svarende til 0,3 - 0,8 µg/kg lgv/dag for en person på 70 kg), hvoraf indånding af luft er den største kilde (ATSDR, 2010):

- Luft: 18 - 54 µg/person/dag
- Fødevarer: 0,2 - 1,2 µg/person/dag

²⁴ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/styrene#section=Flash-Point>

I EU RAR for styren (EU, 2008) er angivet lidt højere værdier for daglig eksponering af styren gennem fødevarer på 3 µg/person/dag og 8 µg/person/dag for tyggegummi, men værdien for fødevarer indeholder her evt. indirekte optag af styren i fødevaren fra fødevarekontaktmaterialer.

EU RAR (2008) estimerer en total daglig eksponering fra kilder som fødevarer, luft og drikkevand på i alt 58 µg/kg lgv/dag, hvoraf hovedparten stammer fra indånding af luften. Det påpeges imidlertid, at bidraget fra luften er meget højt. WHO (2003) angiver til sammenligning en total daglig eksponering for styren på 0,57 µg/kg lgv/dag for ikke-rygere i ikke-industrielle områder baseret på 2 µg/person/dag fra luften, 10-50 µg/person/dag fra trafikken og 5 µg/person/dag fra fødevarer og en legemsvægt på 70 kg. For rygere vil den daglige eksponering være langt højere (500 µg/person/dag svarende til 7,1 µg/kg lgv/dag), og i industrielle områder vil den daglige eksponering fra luften ligeledes være langt højere (400 µg/person/dag svarende til 5,7 µg/kg lgv/dag).

Hvis disse ovenstående niveauer omregnes til eksponeringsniveauer for et barn på 10 kg, vil der være tale om følgende baggrundsniveauer (baseret på data fra ATSDR (2010), EU RAR (2008) og WHO (2003)):

- Luft: 1,8 – 5,4 µg/kg lgv/dag
- Fødevarer: 0,02 – 0,5 µg/kg lgv/dag

Til sammenligning har WHO angivet en TDI (Tolerable Daily Intake) på 7,7 µg/kg lgv (WHO, 2003), hvilket betyder, at TDI overskrides (for voksne) alene ud fra baggrundseksponeringen – for rygere eller personer bosat i industrielle områder. Kjølholt et al. (2014) angiver imidlertid, at sammenligningen skal foretages med forbehold, idet den totale daglige eksponering hovedsageligt er baseret på indånding, hvorimod TDI'en er beregnet og baseret på oralt indtag.

Med en antagelse om indånding af 1,08 m³/time i 8 timer (indåndingsrate for voksne ved let aktivitet (RIVM, 2014)) vil en voksen arbejder være udsat for en maksimal daglig eksponering på 12.960 µg styren/kg lgv/arbejdsdag ved anvendelse af grænseværdien i arbejdsmiljøet på de 105 mg/m³ og en antagelse om en kropsvægt på 70 kg. Denne beregning forudsætter selvfølgelig ingen brug af personlige værnemidler eller udsugning.

10.3.3 Optagelse og distribution

Styren optages hurtigt i kroppen (ifølge dyreforsøg). Ifølge ATSDR (2010) optages ca. 59-70 % af styren i kroppen ved indånding. Optag ved oralt indtag anses af ATSDR for at være hurtigt og fuldstændigt, og optaget gennem huden anses for at være væsentligt lavere, men disse betragtninger er foretaget med baggrund i fysisk kemiske egenskaber og en antagelse om, at styren vil fordampe hurtigt og dermed ikke blive optaget gennem huden. Ifølge EU RAR (2008) er der på baggrund af de fysisk-kemiske egenskaber af styren og eksperimentelle værdier i forsøgsdyr antaget et optag på 100 % ved oralt indtag. Der angives værdier på mellem 0,1 og 2 % for optag gennem huden i forhold til optaget ved indånding (ATSDR, 2010; EU RAR, 2008).

Til brug for eksponeringsberegningerne anvendes således et dermalt optag på 2 % og et oralt optag på 100 %.

Efter optag af styren absorberes styren fuldstændigt i kroppen, og stoffet og/eller dets metabolitter fordeles i hele kroppen med de højeste koncentrationer i fedtvæv. Styren metaboliseres i høj grad i mennesker og udskilles primært via urinen (ATSDR, 2010; Kjølholt et al., 2014).

10.3.4 Akutte og kroniske effekter

Styren har en moderat til lav akut toksicitet i rotter og marsvin via indånding og oral eksponering. Der er ikke oplysninger om den akutte toksicitet ved hudkontakt, men ifølge EU RAR (2008) anses denne for at være lav (EU RAR, 2008). Styren har en harmoniseret klassificering som Acute Tox. 4, H332 "Farlig ved indånding".

Som følge af indånding af styren er der observeret akutte effekter som irritation af øjne og næse, påvirkning af centralnervesystemet (CNS) og ændringer i lungerne (EU RAR, 2008). I mennesker er der primært observeret påvirkning af centralnervesystemet ved inhalation af styren, men det er ved høje koncentrationer, som ligger langt over grænseværdien, der er sat i arbejdsmiljøet (EU RAR, 2008; Kjølholt et al., 2014).

Der er begrænsede data vedrørende styrens irriterende og allergifremkaldende egenskaber, men de tilgængelige data tyder på, at flydende styren ikke er hudirriterende efter en enkelt eksponering, men at gentagen eksponering viser hudirriterende effekter (EU RAR, 2008). Styren har en harmoniseret klassificering som Skin Irrit. 2, H315 "Forårsager hudirritation". Tilsvarende udviser flydende styren og styren-dampe øjenirritation, men der er tale om niveauer langt over den fastsatte grænseværdi i arbejdsmiljøet, som giver denne effekt. Styren har en harmoniseret klassificering som Eye Irrit. 2, H319 "Forårsager alvorlig øjenirritation".

EU RAR (2008) konkluderer, at styren ikke har et signifikant allergifremkaldende potentiale, hverken for hud eller via indånding med baggrund i den omfattende arbejdsmæssige brug af styren.

Der eksisterer en del data vedrørende gentagen eksponering for styren for mennesker via arbejdsmiljøstudier. De hyppigste rapporterede symptomer er øjen- eller næseirritation og påvirkninger i CNS (i form af døsighed, hovedpine og svimmelhed). EU RAR (2008) konkluderer imidlertid, at selvom styren har en veldokumenteret neurotoksisk effekt i forsøgsdyr, er der ikke nogen klar sammenhæng mellem gentagen eksponering for styren og varig skade på nervesystemet. Effekter i form af påvirkning af hørelsen (ototoksicitet) er også set for styren, men udelukkende ved høje koncentrationer (væsentligt højere end den fastsatte grænseværdi i arbejdsmiljøet) (EU RAR, 2008).

Nogle studier angiver, at inhalation af styren kan have en effekt på farvesynet, dvs. evnen til at skelne farver, men effekten ses først ved koncentrationer, der er langt højere end den fastsatte grænseværdi i arbejdsmiljøet (EU RAR, 2008; Kjølholt et al., 2014).

Ifølge ECHA's risikovurderingskomité har EU-kommissionen anerkendt, at styreneksponering i arbejdsmiljøet på over 50 ppm (dvs. 2 gange den fastsatte grænseværdi i arbejdsmiljøet på 25 ppm eller 105 mg/m³) i en periode på 5-10 år kan give kronisk diffus hjerneskade (encefalopati) (RAC, 2012).

WHO (2003) angiver en NOAEL på 7,7 mg/kg lgv/dag baseret på et 2-årigt oralt toksicitetsstudie med rotter, der fik styren via drikkevandet. Eneste effekt, der blev observeret (ved højeste dosis), var en signifikant lavere kropsvægt. Denne NOAEL-værdi har dannet baggrund for fastsættelsen af TDI for styren på 7,7 µg/kg lgv/dag.

Der konkluderes i EU RAR (2008) baseret på dyreinhalationsstudier, at ototoksicitet er den mest sensitive og relevante effekt af gentagen eksponering for styren ved indånding. Styren klassificeres som STOT RE 1, H372 (hearing organs) "Forårsager organskader ved længerevarende eller gentagen eksponering", dvs. her specifikt angivet til at give skader på hørelsen.

EU konkluderede i deres risikovurdering af stoffet i 2008, at der ikke er tilstrækkeligt bevis for mutagen aktivitet eller kræftfremkaldende egenskaber af styren, der har relevans for mennesker (EU RAR, 2008). IARC har tidligere (2002) konkluderet, at styren muligvis er kræftfremkaldende for mennesker (gruppe 2B), men IARC har for nylig (IARC, 2018) revurderet styren og konkluderet, at styren sandsynligvis er kræftfremkaldende for mennesker (gruppe 2A) baseret på begrænset evidens i mennesker og tilstrækkelig evidens i forsøgsdyr. IARC (2018) konkluderer, at generelt set giver de epidemiologiske studier troværdigt bevis på, at eksponering for styren forårsager leukæmi eller ondartede svulster eller unormal vækst af lymfekirtler (lymfoner), men tilfældigheder, skævheder i data mm. kan ikke udelukkes.

Denne revurdering af styren som sandsynligvis kræftfremkaldende kan på sigt betyde en harmoniseret klassificering ifølge CLP som Carc. 1B. Det kræver imidlertid, at der først og fremmest bliver stillet et forslag om en klassificering for styren som kræftfremkaldende, og dernæst at RAC (ECHA's Committee for Risk Assessment) også fortolker data på samme måde som IARC, før en evt. harmoniseret klassificering som kræftfremkaldende vil træde i kraft.

EU RAR (2008) konkluderer, at styren ikke forårsager udviklingsmæssige effekter i forsøgsdyr ved eksponeringer under 600 mg/m³ (en værdi der ligger væsentligt over den fastsatte grænseværdi i arbejdsmiljøet). Styren har en harmoniseret klassificering som Repr. 2, H361d "Mistænkes for at skade det ufødte barn".

Styren er i kategori 1 på EU's prioriteringsliste for hormonforstyrrende stoffer, dvs. stoffer der er prioriteret til nærmere undersøgelse for hormonforstyrrende egenskaber (fordi der foreligger mere eller mindre omfattende dokumentation for hormonforstyrrende effekter i levende dyr). I EU RAR (2008) konkluderes det dog, at der ikke er noget klart bevis for, at styren har en hormonforstyrrende effekt i mennesker. DTU Fødevareinstituttet har i 2015 foretaget en screening af eksisterende data, der støtter konklusionen i EU RAR (Miljøstyrelsen, 2015).

10.3.5 Kritisk effekt og beregning af DNEL

WHO (2003) har opstillet en TDI-værdi på 7,7 µg/kg lgv/dag, hvilket er baseret på en NOAEL-værdi på 7,7 mg/kg lgv/dag i et 2-årigt drikkevandsstudie med rotter, hvor effekten var reduceret kropsvægt. Der er således anvendt en usikkerhedsfaktor på 1000 (100 for forskelle mellem og indenfor arter samt en faktor 10 for kræftisiko og genotoksicitet af metabolit af styren). Denne TDI-værdi blev anvendt til at fastsætte en grænseværdi for styren i drikkevand på 20 µg/liter. Det skal bemærkes, at der stilles spørgsmål ved denne TDI-værdi ifølge Miljøstyrelsen (2015). Det 2-årige drikkevandsstudie (fra 1980), som ligger til grund for denne TDI-værdi, er f.eks. slet ikke beskrevet i EU RAR (2008).

Til sammenligning benytter EU RAR (2008) en NOAEL på 150 mg/kg lgv/dag baseret på levernekrose observeret i et 2-årigt kræftstudie med mus ved oral eksponering. Det angives dog i EU RAR, at man skal være forsigtig med at anvende studier med mus, da metabolismen i mus er anderledes end for mennesker, og at mus har en større følsomhed overfor levertoksicitet sammenlignet med f.eks. rotter. I et 2-årigt kræftstudie med rotter ved oral eksponering udder EU RAR (2008) en NOAEL-værdi på 1000 mg/kg lgv/dag (effekten var også her levernekrose ved højere dosis). De laveste NOAEL-værdier, der angives i EU RAR (2008), er 120 mg/kg lgv/dag for udviklingsmæssige effekter for rotter og 32,6 mg/kg lgv/dag for ændringer i farvesynet. Disse værdier er dog begge inhalationsværdier, der er omregnet. De fleste NOAEL-værdier angivet i EU RAR (2008) er baseret på inhalationsstudier og angives som NOAEC-værdier.

ATSDR (2010) angiver en såkaldt akut MRL (Minimum Risk Level) på 0,1 mg/kg lgv/dag for styren baseret på en LOAEL-værdi på 100 mg/kg lgv/dag og en usikkerhedsfaktor på 1000. ATSDR (2010) angiver, at US EPA i 2009 har sat en såkaldt RfD (Reference Dose) på 0,2

mg/kg lgv/dag baseret på en NOAEL-værdi på 200 mg/kg lgv/dag for et subkronisk studie og en usikkerhedsfaktor på 1000).

I ECHA's registrering af styren angives nedenstående værdier for DNEL (Derived No Effect Level) for styren (ECHA RSD, 2018). Det skal dog bemærkes, at Miljøstyrelsen (2015) angiver, at der tilsyneladende ikke er anvendt den rigtige metode til fastsættelse af sikkerhedsfaktorerne, hvorfor disse DNELs formodentlig er for høje:

- Arbejdere – langvarig eksponering via indånding, systemiske effekter: 85 mg/m³
- Almindelig befolkning – langvarig eksponering via indånding, systemiske effekter: 10,2 mg/m³
- Almindelig befolkning – langvarig eksponering via huden, systemiske effekter: 343 mg/kg lgv/dag
- Almindelig befolkning – langvarig eksponering via oralt indtag, systemiske effekter: 2,1 mg/kg lgv/dag

En anvendelse af NOAEL-værdien på 120 mg/kg lgv/dag for udviklingsmæssige effekter for rotter (angivet i EU RAR (2008)) ville ifølge ECHA-vejledningsdokumenterne (2012) betyde en samlet sikkerhedsfaktor på 200 (4 for forskelle mellem arter (rotter til mennesker), 2,5 for forskellige i stofskifte mellem arter, 10 for forskelle mellem mennesker, 2 for subkronisk til kronisk). DNEL-værdien kan således beregnes til 600 µg/kg lgv/dag.

En anvendelse af NOAEL-værdien på 32,6 mg/kg lgv/dag for ændringer i farvesyn for mennesker (angivet i EU RAR (2008)) ville ifølge ECHA-vejledningsdokumenterne (2012) betyde en samlet sikkerhedsfaktor på 60 (0 for forskelle mellem arter, 10 for forskelle mellem mennesker, 6 for subakut til kronisk). DNEL-værdien kan således beregnes til 543 µg/kg lgv/dag.

Begge disse DNEL-værdier ligger langt over WHO's TDI-værdi på **7,7 µg/kg lgv/dag**. Selvom der kan stilles spørgsmål ved WHO's TDI-værdi, er der i dette projekt anvendt denne værdi som worst-case DNEL-værdi i risikoberegningerne.

10.4 Vinylchlorid

Til brug for sundhedsvurderingen af vinylchlorid er der primært anvendt følgende kilder: OECD's "SIDS Initial Assessment Report" for vinylchlorid (OECD, 2001), ATSDR's "Toxicological Profile for Vinyl Chloride" (ATSDR, 2006), samt ECHA's database over registrerede stoffer (ECHA RSD, 2018).

Vinylchlorid har en harmoniseret klassificering som (ECHA C&L, 2018):

- Flam. Gas 1, H220 "Yderst brandfarlig gas"
- Press. Gas
- Carc. 1A, H350 "Kan fremkalde kræft"

Brugen af vinylchlorid er begrænset ifølge REACH Forordningen Annex XVII via indgang nr. 2, hvori det angives, at vinylchlorid ikke må anvendes som drivmiddel til aerosoler uanset til hvilke formål (REACH Forordning 1907, 2006).

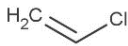
Grænseværdien i arbejdsmiljøet for vinylchlorid er fastsat til 1 ppm eller 3 mg/m³. Vinylchlorid har anmærkningerne E, H og K, hvilket betyder, at stoffet har en EU-grænseværdi (E), at stoffet kan optages gennem huden (H), og at stoffet er kræftfremkaldende (K) (AT, 2007).

Via drikkevandsbekendtgørelsen (BEK nr. 1068, 2018) er vinylchlorid begrænset i drikkevand via en grænseværdi 0,5 µg/liter vand målt ved forbrugerens taphane.

10.4.1 Identifikation og fysisk-kemiske parametre

De fysisk-kemiske parametre for vinylchlorid er angivet i TABEL 34 nedenfor.

TABEL 34. Fysisk-kemiske parametre for vinylchlorid (ECHA RSD, 2018)

Kemisk navn	Vinylchlorid
Synonymer	Chlorethylen Chlorethen
CAS nr. / EC nr.	75-01-4 / 200-831-0
Struktur	
Molekylformel	C ₂ H ₃ Cl
SMILES kode	ClC=C
Molmasse	62,496 g/mol
Fysisk tilstandsform (v. 20 °C)	Farveløs gas
Densitet	0,97 g/cm ³
Smeltepunkt	- 153,8 °C
Kogepunkt (v. 1013 hPa)	- 13,4 °C
Damptryk (v. 20 °C)	3330 hPa (OECD SIDS)
Octanol-vand fordelingskoefficient (Log K _{OW})	1,58 (v. 22 °C)
Vandopløselighed (v. 20 °C)	Høj vandopløselighed 9,15 g/liter
Opløselighed i ethanol (v. 30 °C)	Er opløselig ²⁵ Ingen data

10.4.2 Baggrunds niveauer

Ifølge OECD (2001) kan vinylchlorid findes i luften nær produktionsfaciliteter, men generelt i meget lave koncentrationer på < 0,1 mg/m³. Vinylchloridkoncentrationer i grundvand forventes at være under detektionsgrænsen på 0,001 ppm.

Ifølge Miljøstyrelsens rapportering om kvaliteten af det danske drikkevand i perioden 2014 til 2016 (Miljøstyrelsen, 2017) lå samtlige 71, 118 og 125 målinger af vinylchlorid udført i disse år under grænseværdien på 0,5 µg/liter vand målt ved forbrugerens taphane. De reelle koncentrationer er ikke angivet.

Baseret på den fastsatte grænseværdi for vinylchlorid i drikkevand på 0,5 µg/liter vil dette svare til en daglig eksponering på 0,15 µg/kg lgv/dag for et barn på 10 kg (se Bilag 2.5 "Anvendte værdier i eksponerings- og risikoberegningerne", RIVM (2014)) og en antagelse om indtag af 3 liter vand per dag (via føden og som drik). Det reelle indtag forventes imidlertid at ligge langt lavere, idet migrationsanalyser identificeret i kortlægningen beretter om niveauer i nyere tid på < 0,006 – 0,020 µg/liter (Walter et al., 2011), svarende til en daglig eksponering på < 0,002 – 0,006 µg/kg lgv/dag for et barn på 10 kg.

ATSDR (2006) angiver, at der er identificeret vinylchlorid i cigaretrøg og røg fra små cigarer i niveauer på 5,6 – 27 ng per cigaret. Rygere vil derfor blive eksponeret for højere koncentration af vinylchlorid end ikke-rygere.

²⁵ https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/vinyl_chloride#section=Solubility

10.4.3 Optagelse og distribution

Den primære og mest relevante eksponeringsvej for vinylchlorid er via indånding. Absorption af vinylchlorid ved inhalation sker hurtigt i mennesker, men der findes generelt få data (OECD, 2001). Enkelte målinger på mennesker mellem indåndet og udåndet koncentration af vinylchlorid viser, at der gennemsnitligt blev optaget 42 % vinylchlorid. Der forekommer ikke humane data for absorption via huden eller oralt, men dyreforsøg viser, at oral absorption af vinylchlorid forekommer hurtigt og fuldstændigt. Dyreforsøg viser, at absorption gennem huden af vinylchlorid på gasform ikke ser ud til at være signifikant (ATSDR, 2006).

Til brug for eksponeringsberegningerne anvendes der en absorption på 100 % for både dermalt og oralt optag, selvom dermalt optag ikke anses for at være signifikant.

10.4.4 Akutte og kroniske effekter

Den akutte giftighed af vinylchlorid er generelt lav, men bedøvende effekter er observeret i mennesker ved eksponering i kort tid (5 minutter) ved meget høje koncentrationer ($> 30.000 \text{ mg/m}^3$). Flydende vinylchlorid kan forårsage forfrysninger af væv og ætsninger, når vinylchlorid fordampes (OECD, 2001). Der forekommer ingen data vedrørende vinylchlorids allergifremkaldende egenskaber (ECHA RSD, 2018).

For længerevarende oral eksponering er leveren det kritiske målorgan. For rotter er der her observeret en NOAEL-værdi for hele deres levetid på $0,13 \text{ mg/kg lgv/dag}$ (OECD, 2001).

Vinylchlorid anses ikke for at være reproduktionsskadelig, idet der ikke er observeret negative effekter af denne type i forbindelse med human eksponering for vinylchlorid (OECD, 2001).

Vinylchlorid (og/eller dets nedbrydningsprodukter) producerer skader på DNA, og stoffet er testet positivt som mutagen i både *in vitro* og *in vivo* studier. Vinylchlorid anses for at være kræftfremkaldende for mennesker, bl.a. ved man, at langvarig eksponering for vinylchlorid giver leverkræft i både mennesker og i forsøgsdyr (OECD, 2001). Vinylchlorid har derfor også en harmoniseret klassificering som Carc. 1A, H350 "Kan fremkalde kræft".

10.4.5 Kritisk effekt og beregning af DNEL/DMEL

Ifølge OECD (2001) er den kritiske effekt for vinylchlorid leverkræft. OECD angiver ikke nogen sikker dosis for stoffet (RfD, DNEL eller lignende).

ATSDR (2006) angiver, at US EPA har angivet en RfD (Reference Dose) for vinylchlorid på $3 \text{ } \mu\text{g/kg lgv/dag}$ baseret på en NOAEL for levercelle polymorfisme (DNA-sekvens variation) i rotter, der oralt har indtaget vinylchlorid over hele deres levetid. På baggrund af denne RfD uledte US EPA en RfC (Reference Concentration) på $0,1 \text{ mg/m}^3$.

I ECHA's registrering af vinylchlorid angives nedenstående værdier for DMEL (Derived Minimum Effect Level) for vinylchlorid (ECHA RSD, 2018). Det skal dog bemærkes, at DNELs angivet i forbindelse med registreringsdossiers er angivet af industrien og er ikke gennemset af ECHA:

- Arbejdere – langvarig eksponering via indånding, systemiske effekter: $7,7 \text{ mg/m}^3$
- Almindelig befolkning – langvarig eksponering via indånding, systemiske effekter: $0,002 \text{ mg/m}^3$
- Almindelig befolkning – langvarig eksponering via huden, systemiske effekter: "fare ikke kendt"
- Almindelig befolkning – langvarig eksponering via oralt indtag, systemiske effekter: $1,4 \text{ ng/kg lgv/dag}$

I et arbejdsdokument udarbejdet af Tyskland til EU's ekspertgruppe for sikkerhed for legetøj ('EU Expert Group on Toy Safety') undergruppen 'Kemikalier' ('sub group chemicals'), og som også er beskrevet i Lenzner et al. (2018), anvendes en beregnet oral dosis på 1,4 ng/kg lgv/dag, som giver en acceptabel yderligere risiko for kræft i levetiden på 1×10^{-6} . Denne værdi stammer fra SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety), SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks) og SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), der i 2008 udarbejdede en opinion angående TTC (Threshold of Toxicological Concern), hvor de fastsatte en række grænseværdier for kemiske stoffer i kosmetik og andre forbrugerprodukter, herunder vinylchlorid. De anvender her en model med linear ekstrapolation og beregner sig frem til denne grænseværdi på 1,4 ng/kg lgv/dag for vinylchlorid (SCCP, 2008).

Det kan diskuteres, hvilken værdi der er mest rigtig at anvende i risikoberegningerne, da SCCP's værdi baseret på TTC-konceptet er ca. 2100 gange lavere end grænseværdien (RfD) sat af ATSDR (2006). Samme værdi som TTC-konceptet bliver dog også refereret som en DMEL-værdi for vinylchlorid i ECHA's registreringsdatabase. Som worst-case anvendes derfor værdien **1,4 ng/kg lgv/dag** for en yderligere risiko for kræft i levetiden på 1×10^{-6} .

11. Risikovurdering

Risikovurdering af restmonomerer i legetøjsmaterialer samt estimat af en migration af restmonomerer fra legetøjsmaterialer, der ikke vil udgøre en risiko for børn

Migrationsanalyserne i dette projekt viste ingen migration af de udvalgte monomerer fra det undersøgte legetøj for nogen af de undersøgte scenarier. Det vil sige, at der ikke i dette projekt er målt en migration over detektionsgrænsen – hverken til kunstigt sved når børn holder legetøjet i hånden, til kunstigt spyt når børn har legetøjet i munden eller til mavesyre, når børn sluger en lille flig af noget legetøjsmateriale. I praksis forekommer der således ikke en reel målbar eksponering for restmonomerer fra legetøjet, og der er således i praksis ikke nogen eksponering, der kan foretages eksponerings- eller risikoberegninger på.

Nogle af de undersøgte monomerer har imidlertid forholdsvis lave DNEL/DMEL-værdier, hvilket vil sige, at eksponeringen skal være lille for at kunne udelukke en risiko. I Bilag 2 "Risikoberegninger" er der derfor gennemgået metode til eksponerings- og risikoberegninger, samt foretaget eksponerings- og risikoberegninger, hvor der i en række hypotetiske scenarier antages at forekomme en migration af monomerer fra legetøjsmaterialerne, der er identisk med detektionsgrænsen. Beregningerne i disse hypotetiske scenarier er derfor baseret på detektionsgrænsen, men den reelle migration vil være mindre – hvor meget mindre vides imidlertid ikke, da den ikke er målbar.

I dette kapitel foretages den 'bagvendte' beregning af, hvilken migration der forventes ikke at udgøre en risiko (eller en minimal risiko) for børn. Estimatet af denne såkaldte 'acceptable' migration, der forventes ikke at udgøre en risiko for børn, baseres på de angivne DNEL/DMEL-værdier fra kapitel 10 "Farevurdering" og beskrives og beregnes nedenfor. Der tages udgangspunkt i situationen, hvor små børn putter legetøjet i munden og sutter på det, da det antages, at dette scenarie vil udgøre en større eksponering end for situationen, hvor børn holder legetøj i hånden, idet eventuelle migrerbare stoffer vil blive indtaget direkte via munden.

11.1 Beregning af acceptabel migration

Med baggrund i de koncentrationer (eksponeringer), der anses for ikke at ville udgøre en risiko for børn (de anvendte DNEL/DMEL-værdier), kan der regnes 'bagvendt' til en såkaldt 'acceptabel' migration af monomerer fra legetøjsmaterialer. Det vil i praksis sige et estimat for, hvilken migration af monomerer fra legetøjsmaterialer der ikke vil udgøre en sundhedsmæssig risiko for børn eller vil udgøre en minimal risiko for børn.

Der tages udgangspunkt i formlerne beskrevet i REACH-vejledningen om forbrugereksponeering (ECHA, 2016a), der omhandler eksponeringen fra stoffer, som migrerer fra et produkt (appendix R.15.5), dog modificeret til oralt optag og til migrationsanalyser udført for et bestemt overfladeareal af legetøjsmateriale i en specifik angiven tid (se evt. også metodebeskrivelserne i Bilag 2 "Risikoberegninger"):

$$D_{oral} = \frac{A_{prod} \times MG_{prod} \times F_{contact} \times F_{optag} \times n}{BW}$$

hvoraf

D_{oral}	Den orale dosis, dvs. mængden af stof, der potentielt kan optages per kg legemsvægt. Via F_{optag} tages der hensyn til den orale optagelsesrate af stoffet	$\mu\text{g/kg lgv/dag}$
A_{prod}	Arealet af legetøjsproduktet anvendt	cm^2
MG_{prod}	Mængde stof, der migrerer per arealenhed (og for den anvendte varighed ved migrationsanalyserne)	$\mu\text{g/cm}^2$
$F_{contact}$	Fraktion af produktet, der kommer i munden, for at tage højde for, hvis produktet kun delvist er i kontakt med munden (standardværdi = 1)	-
F_{optag}	Fraktion af stof, der optages via oralt indtag	-
n	Gennemsnitlige antal hændelser per dag	/dag
BW	Legemsvægt	kg lgv

Som beskrevet i Bilag 2 "Risikoberegninger" udtrykkes risikoen som Risk Characterisation Ratio (RCR), der beregnes som forholdet mellem eksponeringens størrelse (D_{oral}) og Derived No Effect Level (DNEL) – eller i tilfældet med de fleste undersøgte stoffer i dette projekt Derived Minimum Effect Level (DMEL). RCR-værdien beregnes efter nedenstående formel:

$RCR = \frac{\text{Eksponering } (D_{oral})}{DMEL}$		
hvoraf		
D_{oral}	Den orale dosis, dvs. mængden af stof, der potentielt kan optages per kg legemsvægt. Via F_{optag} tages der hensyn til den orale optagelsesrate af stoffet	$\mu\text{g/kg lgv/dag}$
DMEL	Den eksponering, dvs. mængden af stof, der er acceptabel (ikke udgør en risiko eller udgør en minimal risiko for børn)	$\mu\text{g/kg lgv/dag}$

DMEL-værdien for de enkelte monomerer anses for at være den 'acceptable' eksponering og sættes lig eksponeringen D_{oral} , dvs. RCR-værdien sættes lig 1. Idet det antages, at migrationsbetingelserne er som beskrevet i EN 71-10, hvor der anvendes et overfladeareal af legetøj på 10 cm^2 til 100 ml migrationsvæske (simulant) i 1 time, vil den såkaldte acceptable migration $MG_{prod \text{ acc.}}$ være lig DMEL-værdien ganget med legemsvægten på de 10 kg forudsat, at det antages, at legetøjet i munden er 100% i kontakt med munden ($F_{contact} = 1$), og at 100% af monomererne optages via oralt indtag ($F_{optag} = 1$), som beskrevet i kapitel 10 "Farevurdering" for de enkelte monomerer.

Det foreslås imidlertid, at kontakttiden bør være 3 timer i stedet for 1 time, da det er det niveau som antages for maksimal tid et lille barn sutter på legetøjsmateriale per dag. Denne tid er f.eks. anvendt ved fastsættelse af grænseværdien for bisphenol A i legetøj (EU Direktiv nr. 898, 2017), og det er den eksponeringstid, der foreslås af ANEC (2018).

Som worst-case-værdi for den tid, små børn har legetøj i munden per dag, er der som beskrevet i Bilag 2.5 som standard anvendt 3 timer per dag. Hvis der foretages migrationsanalyser på 10 cm^2 til 100 ml simulant i 3 timer ved 37°C , kan beregningen af den såkaldte acceptable migration forenkles til formlen beskrevet nedenfor.

$D_{oral} = \frac{MG_{prod \text{ acc.}} \times F_{contact} \times F_{optag} \times n}{BW}$
kan omformuleres og forenkles til nedenstående, når $F_{contact}$ og F_{optag} er lig 1, og når der foretages migrationsanalyse i 3 timer:

$$MG_{prod\ acc.} = DMEL \times BW$$

hvoraf

MG _{prod acc.}	Mængde stof, det er acceptabelt, der migrerer per liter simulant (og for den anvendte varighed ved migrationsanalyserne)	µg/liter
DMEL	Den eksponering, dvs. mængden af stof, der er acceptabel (ikke udgør en risiko eller udgør en minimal risiko for børn)	µg/kg lgv/dag
BW	Legemsvægt	kg lgv
F _{contact}	Fraktion af produktet, der kommer i munden, for at tage højde for, hvis produktet kun delvist er i kontakt med munden (standardværdi = 1)	-
F _{optag}	Fraktion af stof, der optages via oralt indtag (her 100% = 1)	-
n	Gennemsnitlige antal hændelser per dag	/dag

De estimerede 'acceptable' migrationer af de enkelte monomerer er vist i TABEL 35 nedenfor. I tabellen er desuden angivet, hvilke værdier og antagelser der er anvendt i beregningen. Det skal bemærkes, at der til beregningen er antaget, at eksponering fra legetøjet kan udgøre 100 % af DMEL-værdien. I nogle tilfælde (og som antaget af ANEC (2018) i deres beregning af forslag til grænseværdi for migration for styren) antages, at legetøjet maksimalt må udgøre 10 % af den daglige eksponering.

Når det antages, at den 'acceptable' eksponering er den eksponering, der maksimalt må migrere ud i den anvendte mængde migrationsvæske på 100 ml, kan koncentrationen af den 'acceptable' migration per liter migrationsvæske beregnes ved at gange med 10.

TABEL 35. Estimerede 'acceptable' migrationer af de enkelte monomerer

Monomer	DMEL (µg/kg lgv/dag)	Legemsvægt BW (kg lgv)	F _{optag} (-)	Acceptabel ek- sponering (µg i alt i 100 ml)	Acceptabel migra- tion MG _{prod acc.} (µg/liter simulant)
Akrylonitril	0,0019	10	1	0,019	0,19
Butadien	0,72	10	1	7,2	72
Styren	7,7	10	1	77	770
Vinylchlorid	0,0014	10	1	0,014	0,14

TABEL 36 nedenfor indeholder de ovenfor beregnede acceptable migrationer for de enkelte monomerer samt de anvendte detektionsgrænser for migrationsanalysen. Der blev udført migrationsanalyser i dette projekt til kunstigt spyt i 3 timer, men der blev anvendt så meget legetøjsmateriale som muligt ved analysen i forhold til de 100 ml simulant for at opnå en så høj migration som muligt, og dermed øge sandsynligheden for at detektere en migration. I praksis er der anvendt mellem 46 og 147 cm² legetøjsmateriale til migrationsanalyserne til kunstigt spyt.

Det er oplagt, at hvis der anvendes mere end 10 cm² legetøjsmateriale ved migrationsanalyserne, må der forventes en højere migration end fra 10 cm² legetøjsmateriale. Hvor meget større migrationen forventes at være vides dog ikke med sikkerhed, idet der ikke nødvendigvis er en lineær sammenhæng mellem overfladeareal af legetøjsmateriale og migreret mængde. Der vil være mange andre faktorer, der spiller ind som f.eks. godstykkelse af materialet og udgangskoncentrationen af monomeren i materialet.

TABEL 36. Estimerede 'acceptable' migrationer af de enkelte monomerer sammenholdt med detektionsgrænserne for migrationsanalyserne til kunstigt spyt

Monomer	Estimeret 'acceptabel' migration MG _{prod acc.} (µg/liter simulant)	Detektionsgrænse for migrationsanalyserne (µg/liter simulant)
Akrylonitril	0,19	10
Butadien	72	10
Styren	770	20
Vinylchlorid	0,14	10*

* Det skal påpeges, at der ikke er foretaget migrationsanalyser for vinylchlorid i dette projekt, men Eurofins har opgivet, at detektionsgrænsen for vinylchlorid ville være den samme som for akrylonitril og butadien.

Migrationsanalysernes detektionsgrænse for styren og butadien er lavere end de estimerede 'acceptable' migrationer af disse to monomerer. Migration af styren og butadien på niveau med migrationsgrænsen fra legetøj vil dermed ikke udgøre en risiko for børn. Butadien og styren anses derfor ikke at udgøre en risiko for børn, der leger med de legetøjsmaterialer, som er undersøgt i dette projekt (ABS, PS, SBC og SEBS).

For vinylchlorid er der noget, som tyder på, at detektionsgrænsen er for høj til at kunne vurdere, om en evt. migration vil være acceptabel. Der er imidlertid ikke foretaget migrationsanalyser i dette projekt, da der ikke blev identificeret et indhold af restmonomeren vinylchlorid over detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg. Derfor forventes en evt. migration af vinylchlorid fra PVC også at være meget lille – og højst sandsynligt ikke detekterbar.

For akrylonitril er detektionsgrænsen også for høj til at kunne udtale sig om en evt. risiko eller ej ved, at børn sutter på legetøjsmateriale af ABS. Detektionsgrænsen er for høj i forhold til den estimerede 'acceptable' migration. Det skal dog bemærkes, at der her er tale om en situation, hvor der er anvendt den lavest identificerede DMEL-værdi. Desuden er der anvendt et langt højere overfladeareal end de 10 cm² som standarden EN 71-10 foreskriver, dvs. sandsynligheden for at detektere en migration, hvis akrylonitril migrerer, burde være højere under de anvendte betingelser.

Der er i dette projekt anvendt en standardanalyse for migration fra fødevarekontaktmaterialer, hvor detektionsgrænsen er på 10 µg/liter. Det kan være, at det er muligt at opnå en lavere grænseværdi for identifikation af akrylonitril i faste materialer, men der vil i så fald formentlig være tale om metodeudvikling og brug af ikke-standardiserede metoder (baseret på kontakt til andre analyseinstitutter).

11.2 Diskussion af de hypotetiske scenarier

Som tidligere beskrevet er der ikke nogen af de udvalgte monomerer, der migrerer fra det undersøgte legetøj for nogen af de undersøgte scenarier. I praksis forekommer der således ikke en reel målbar eksponering for restmonomerer fra legetøjet, og der er således i praksis ikke nogen eksponering, der kan foretages eksponerings- eller risikoberegninger på. I Bilag 2 "Risikoberegninger" er der imidlertid foretaget eksponerings- og risikoberegninger, for de hypotetiske scenarier, hvor der antages at forekomme en migration af monomerer fra legetøjsmaterialerne, der er identisk med detektionsgrænsen. Beregningerne i disse hypotetiske scenarier er derfor baseret på detektionsgrænsen, men den reelle migration vil være mindre – hvor meget mindre vides imidlertid ikke, da den ikke er målbar.

Disse beregninger viser at detektionsgrænsen ikke er lav nok til at kunne udtale sig om en eventuel risiko for migration af akrylonitril fra legetøjsmaterialer, idet der for akrylonitril beregnes RCR-værdier større end 1 for nogle af de hypotetiske scenarier. Det er imidlertid ikke muligt at udtale sig om, der er tale om en risiko eller ej, idet vi ikke har målt en migration af akrylonitril fra legetøj (over detektionsgrænsen), og vi ved således ikke hvad den reelle migration af akrylonitril fra legetøjsmaterialer vil være, idet detektionsgrænsen fra standardmetoderne ikke er lave nok. Det skal imidlertid påpeges, at der er uenighed omkring tilgangen til estimering af DMEL-værdien, hvorfor det er nødvendigt med en opdateret vurdering af DMEL-værdien for børn. Denne vurdering har været uden for dette projekts formål.

Det skal påpeges, at den beregnede daglige hypotetiske eksponering fra akrylonitril fra legetøjsmaterialer af ABS ved de forskellige scenarier baseret på detektionsgrænsen (beskrevet i Bilag 2) på mellem 0,02 og 0,101 µg/kg lgv/dag ligger under den maksimale daglige baggrundseksponering, som forskellige kilder angiver den almindelige befolkning (inklusive børn) kan være udsat for via f.eks. fødevarer og udeluft for akrylonitril på 0,103 µg/kg lgv/dag.

For de andre monomerer (vinylchlorid, butadien og styren) viser risikoberegninger i Bilag 2.6, at der ikke vil forekomme en sundhedsmæssig risiko ved hverken dermal eksponering (holde legetøjet i hånden) eller oral eksponering (indtag af en lille flig legetøj samt have legetøjet i munden) for disse monomerer, hvis de skulle blive frigivet fra legetøjsmaterialer i mængder svarende til detektionsgrænsen.

11.3 Diskussion og konklusion

En væsentlig konklusion i dette projekt er, at der ikke er målt en migration af nogen af de undersøgte monomerer (akrylonitril, butadien og styren) over detektionsgrænsen på 10 µg/liter migrationsvæske (svarende til 0,01 mg/liter) i hverken de to undersøgte ABS-legetøjsmaterialer eller de to undersøgte PS-legetøjsmaterialer ved nogen af de fem udførte migrationsanalyser, herunder migration til mavesyre simulant.

Detektionsgrænsen for migration til mavesyre har været anvendt som et udtryk for den maksimale mængde monomer, der hypotetisk vil blive frigivet i maven, hvis et barn sluger en lille flig af et legetøjsmateriale²⁶. Der er her tale om et hypotetisk scenarie, idet detektionsgrænsen har været anvendt, som et niveau for migrationen, selvom det er uvist, hvad den reelle migration er (under detektionsgrænsen). Denne eksponeringsberegning viste, at migrationen (eller indholdet i de situationer, hvor migration til mavesyre ikke blev analyseret) af restmonomerer fra de undersøgte legetøjsmaterialer ikke vil udgøre en sundhedsmæssig risiko for nogen af de undersøgte monomerer eller nogen af de undersøgte legetøjsmaterialer (ABS, PS, PVC, SEBS og SBC).

Hvad angår vurdering af risikoen ved oral eksponering, når små børn har legetøjet i munden, blev der her estimeret en 'acceptabel' migration fra legetøjsmateriale. Detektionsgrænsen for både butadien og styren er en del lavere end den estimerede 'acceptable' migration fra legetøjsmaterialer for disse to monomerer. Disse to monomerer anses derfor ikke for at udgøre en risiko for børn, der leger med legetøjsmaterialer baseret på disse monomerer.

For akrylonitril er den anvendte detektionsgrænse ved migrationsanalyserne imidlertid for høj til at kunne udtale sig om en evt. risiko. Der skal således en lavere detektionsgrænse til ved migrationsanalyserne for at kunne demonstrere, om der er tale om en acceptabel risiko. Der er

²⁶ En kommentar ved høringen af rapporten var, at analysemetoden beskrevet i EN 71-3 vedrørende migration til mavesyre ikke er anvendelig som worst-case for organiske stoffer. I stedet bør der anvendes fordøjelsesmodeller, der simulerer virkeligheden, men der eksisterer i dag ikke sådanne godkendte modeller.

imidlertid anvendt samme detektionsgrænse som for migration af akrylonitril fra fødevarekontaktmaterialer, hvilket kan indikere, at det p.t. ikke er muligt at opnå en lavere detektionsgrænse med mindre der foretages metodeudvikling og anvendes ikke-standardiserede analysemetoder. Det skal imidlertid påpeges, at der er uenighed omkring tilgangen til estimering af DMEL-værdien, hvorfor det er nødvendigt med en opdateret vurdering af DMEL-værdien.

Det er begrænset, hvad der eksisterer af data vedrørende migration af disse monomerer fra legetøjsmaterialer i litteraturen. Der er kun identificeret to tidligere undersøgelser af migration af disse monomerer, og i begge tilfælde er der tale om analyse af ABS-legetøjsmateriale:

- Den ene undersøgelse stammer fra en legetøjsproducent, der har foretaget flere migrationsanalyser i løbet af de sidste 5-6 år. For i alt 20 produkter blev der i denne periode målt migration af de tre monomerer til 3 % eddikesyre i 24 timer ved 40 °C, og resultatet var, at der heller ikke her blev identificeret en migration af nogen af monomererne i nogen af prøverne. Detektionsgrænsen var den samme, som i dette projekt, dvs. 10 µg/liter migrationsvæske (TIE, 2018b).
- Den anden undersøgelse er en japansk undersøgelse (Abe et al., 2013), hvor der blev foretaget 10 migrationsanalyser af legetøj af ABS til vand i 30 minutter ved 40 °C. Her blev der identificeret migration af akrylonitril i 1 tilfælde ud af de 10 (migrationen lå på detektionsgrænsen, dvs. 3 µg/liter), og styren migrerede i 9 ud af de 10 tilfælde (i koncentrationer på mellem 6 og 40 µg/liter). Detektionsgrænsen var her 3 µg/liter for akrylonitril og 1 µg/liter for styren. Migration af butadien blev ikke undersøgt.

Det er således kun i den japanske undersøgelse af Abe et al. (2013), at der er identificeret en migration af disse monomerer over detektionsgrænsen. Abe et al. (2013) fremhæver imidlertid selv, at de ved deres metode sandsynligvis har målt for høje migrationsniveauer, idet der blev tilsat methanol som opløsningsmiddel til deres interne standard, hvilket kan øge migrationen af både akrylonitril og styren fra legetøjsmaterialerne. Uanset om det forholder sig sådan eller ej, ligger migrationen af styren fra disse 10 legetøjsmaterialer under den estimerede 'acceptable migration' for styren, dvs. den migration der anses for ikke at udgøre en risiko for børn – og for akrylonitril blev der i 9 af 10 tilfælde ikke identificeret en migration.

12. Diskussion i forhold til ANEC's forslag

Som beskrevet i afsnit 3.3 "Forslag fra ANEC til lovgivning for monomerer i legetøj" har den europæiske forbrugerorganisation ANEC foreslået følgende grænseværdier for fem udvalgte monomerer (ANEC, 2018) for legetøj til børn under 3 år og for legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden:

- 1 mg/kg for indholdet af vinylchlorid i legetøj af PVC
- 1 mg/kg for indholdet af 1,3 butadien i legetøj, når stoffet bliver brugt som monomer
- 1 mg/kg for indholdet af akrylonitril i legetøj, når stoffet bliver brugt som monomer
- 1 mg/kg for indholdet af akrylamid i legetøj, når stoffet bliver brugt som monomer
- Migrationsgrænseværdi på 0,077 mg/liter simulant for styren ved 3 timers ekstraktion af legetøj eller en tredjedel af denne værdi, hvis der anvendes ekstraktionsproceduren som beskrevet i EN 71-10 (hvor der anvendes ekstraktion i 1 time).

Det skal bemærkes, at disse foreslåede indholdsgrenseværdier på 1 mg/kg for fire af monomererne er baseret på en antagelse om, at hele den mængde restmonomer, der er indeholdt i 8 mg legetøjsmateriale som sluges, vil blive frigivet i kroppen. Migrationsanalyserne udført i dette projekt viser, at det ikke vil være tilfældet, idet der ikke er målt en migration over detektionsgrænsen ved migrationsanalyser til mavesyre.

Baseret på resultaterne i denne rapport kan der konkluderes følgende i forhold til grænseværdierne foreslået af ANEC:

- Indholdsgrenseværdien på 1 mg/kg for vinylchlorid i PVC ser ud til nemt at kunne overholdes for PVC-legetøj. Alle 11 PVC-produkter undersøgt i dette projekt havde et indhold af vinylchlorid under detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg. Der eksisterer i dag en tilsvarende indholdsgrenseværdi for fødevarekontaktmaterialer.
- Indholdsgrenseværdien på 1 mg/kg for butadien ser ud til at kunne overholdes for størstedelen af det undersøgte legetøj. Otte ud af 10 ABS-produkter og begge SBC-produkter undersøgt i dette projekt havde et indhold af butadien under denne værdi. Der eksisterer i dag en tilsvarende indholdsgrenseværdi for fødevarekontaktmaterialer.
- Indholdsgrenseværdien på 1 mg/kg for akrylonitril vil ikke kunne overholdes for ABS-materialer. Alle de 10 undersøgte ABS-produkter i dette projekt havde et indhold af akrylonitril over denne værdi. Data fra litteraturen indikerer også, at indholdet af akrylonitril typisk ligger over 1 mg/kg, selvom der er enkelte data, som viser niveauer under denne foreslåede grænseværdi. I praksis kan det derfor se ud til, at fastsættelse af denne foreslåede grænseværdi reelt vil betyde et forbud mod brug af ABS som materiale til legetøj til børn under 3 år eller til legetøj beregnet til at blive puttet i munden. Det skal bemærkes, at der ikke for fødevarekontaktmaterialer er sat en tilsvarende grænseværdi for indhold af akrylonitril, men kun en grænseværdi for migration af monomeren svarende til detektionsgrænsen, der er anvendt i dette projekt.
- Monomeren akrylamid har ikke været undersøgt i dette projekt.
- Migrationsgrænseværdien for styren på 77 µg/liter simulant (for 3 timers migration af 10 cm² legetøjsmateriale) ser ud til nemt at kunne overholdes for legetøjsmaterialer, der indeholder styren som restmonomer. Der er ikke målt en migration af styren over detektionsgrænsen på 10 µg/liter simulant i dette projekt, og data fra litteraturen viser heller ikke på en migration af styren over denne foreslåede værdi.

13. Økonomisk betydning

Hvad vil det betyde økonomisk for legetøjsbranchen, hvis de udvalgte monomerer forbydes eller reguleres i legetøj?

I forbindelse med kortlægningen blev der spurgt ind til, hvilke økonomiske konsekvenser det vil have for legetøjsbranchen, hvis de udvalgte monomerer forbydes eller reguleres i legetøj. Det var begrænset med oplysninger, der blev modtaget fra legetøjsbranchen, men TIE sendte et samlet svar baseret på oplysninger modtaget fra deres medlemmer (TIE, 2018b).

Den økonomiske betydning for legetøjsbranchen vil afhænge af, hvilken form for forbud eller regulering der potentielt vil blive vedtaget. Diskussionen deles derfor op i to:

1. Økonomisk betydning af grænseværdier for migration af restmonomerer
2. Økonomisk betydning af grænseværdier for indhold af restmonomerer

13.1 Økonomisk betydning af grænseværdier for migration

Som begrænsningsforslaget ser ud nu fra ANEC (beskrevet i afsnit 3.3 "Forslag fra ANEC til lovgivning for monomerer i legetøj") er det udelukkende for styren (ud af de 5 monomerer), at der er fastsat en specifik migrationsgrænseværdi. TIE (2018b) angiver dog, at hvis der lovgivningsmæssigt skal sættes en begrænsning af restmonomerer i legetøj, bør denne begrænsning være baseret på reel eksponering, dvs. migration, og ikke på indhold. TIE slår dog fast, at der udelukkende bør fastsættes grænseværdier for migration af restmonomerer, hvis det ud fra en risikovurdering (foretaget af SCHEER) viser sig nødvendigt for at beskytte børns sundhed.

Fastsættelse af grænseværdier for migration af restmonomerer i legetøjsmaterialer vil ifølge TIE betyde yderligere udgifter til test for at kunne påvise, at legetøjsmaterialerne lever op til de fastsatte reguleringskrav. TIE påpeger, at legetøjsbranchen primært består af små virksomheder (SMV'er), hvorfor yderligere udgifter til test vil udgøre en betydelig økonomisk belastning for branchen.

13.2 Økonomisk betydning af grænseværdier for indhold

Begrænsningsforslaget fra ANEC (beskrevet i afsnit 3.3 "Forslag fra ANEC til lovgivning for monomerer i legetøj") lægger op til en indholdsgrænseværdi for hver af monomererne akrylonitril, butadien, vinylchlorid og akrylamid på 1 mg/kg. Akrylamid har der ikke været fokus på i dette projekt og diskuteres derfor ikke nærmere her.

Angående vinylchlorid viser analyserne udført i dette projekt samt resultaterne fra kortlægningen, at indholdet af vinylchlorid i PVC generelt er meget lavt, og legetøjsmaterialer af PVC ser derfor ud til at overholde den foreslåede grænseværdi. TIE (2018b) påpeger derfor, at en vedtagelse af denne indholdsgrænseværdi for vinylchlorid i PVC ikke vil have en yderligere beskyttende effekt overfor børn, og udelukkende vil påføre legetøjsbranchen ekstra udgifter til analyser for at kunne påvise, at de lever op til en evt. lovgivning.

Med hensyn til den foreslåede indholdsgrænseværdi for butadien viser resultaterne af dette projekt, at indholdet af butadien i materialer såsom SBC og SBS ligger langt under den fore-

slåede grænseværdi, hvorimod indholdet af butadien i ABS i nogle tilfælde ligger over den foreslåede grænseværdi på 1 mg/kg. Der er i litteraturen identificeret niveauer af butadien på op til ca. 5 mg/kg, og i analyserne i dette projekt er der også identificeret niveauer på over 1 mg/kg (hhv. 1,05 og 1,55 mg/kg). Det skal dog bemærkes, at hovedparten af de undersøgte ABS-materialer – både i litteraturen og i dette projekt – vil kunne leve op til grænseværdien på de 1 mg/kg.

For akrylonitril i ABS-materiale gælder imidlertid, at kun få analyseresultater – både i dette projekt og identificeret i kortlægningen – viser indholdsniveauer af akrylonitril under den foreslåede grænseværdi på 1 mg/kg. Langt de fleste indholdsanalyser på akrylonitril i ABS-materialer ligger over 1 mg/kg. Både i dette projekt og i litteraturen er der identificeret niveauer af akrylonitril på op til ca. 50 til 64 mg/kg, dvs. en del over den foreslåede indholdsgrænseværdi. I praksis vil indførelse af en grænseværdi på 1 mg/kg for akrylonitril anvendt som co-monomer således betyde et forbud mod brug af ABS til legetøj til børn under 3 år eller til legetøj, som er beregnet til at komme i munden (f.eks. musikinstrumenter). TIE (2018b) påpeger, at ABS primært anvendes på grund af materialets mekaniske modstandskraft og er årsagen til, at legetøj til børn under 3 år kan opfylde de mekaniske og fysiske krav fastsat i legetøjsbekendtgørelsen, der er til legetøj til denne aldersgruppe. Dette er bl.a. en af årsagerne til, at så stor en del af legetøjet til børn i denne kategori (under 3 år) netop bliver fremstillet i ABS.

Det er klart, at et stop for brugen af ABS i legetøjsprodukter til børn under 3 år samt til legetøjsprodukter beregnet til at komme i munden vil have enorme økonomiske konsekvenser for legetøjsbranchen, idet en masse legetøjsprodukter vil skulle udvikles i helt andre materialer. Som det er beskrevet i kortlægningen, er ABS et materiale, der anvendes til meget legetøj, og som også anvendes til meget småbørnslegetøj (såsom rangler, bideringe, badelegetøj) og musikinstrumenter, der er beregnet til at komme i munden (se bl.a. Bilag 1 "Informationer fra TIE" og TABEL 8). Fire ud af de syv producenter, der har givet oplysninger om materialer anvendt til legetøj (se TABEL 4), har angivet, at hovedparten af deres legetøj består af ABS. En indholdsgrænseværdi for akrylonitril på 1 mg/kg, som i praksis vil betyde et forbud mod legetøjsprodukter af ABS til børn under 3 år (og til legetøjsprodukter beregnet til at komme i munden), vil således ikke kun få konsekvenser for en lille del af branchen, men vil berøre hele legetøjsbranchen bredt og vil have enorme vidtrækkende konsekvenser.

14. Referencer

Abe et al., 2013. Volatile substances in polymer toys made from butadiene and styrene. Abe Y, Yamaguchi M, Mutsuga M, Akiyama H, and Kawamura Y. American Journal of Analytical Chemistry, 2013, 4, 229-237. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.45029>

Abe et al., 2014. Survey of volatile substances in kitchen utensils made from acrylonitrile–butadiene–styrene and acrylonitrile–styrene resin in Japan. Abe Y, Yamaguchi M, Mutsuga M, Kawamura Y, and Akiyama H. Food Sci Nutr. 2014 May; 2(3): 236–243. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4048609/pdf/fsn30002-0236.pdf>

Al-Malack et al., 2000. Effect of water quality parameters on the migration of vinyl chloride monomer from unplasticized PVC pipes. Al-Malack MH, Sheikheldin SY, Fayad NM, Khaja N. Water, Air, and Soil Pollution 120: 195–208, 2000.

Al-Malack & Sheikheldin, 2001. Effect of solar radiation on the migration of vinyl chloride monomer from unplasticized PVC pipes. Al-Malack MH, Sheikheldin SY. Water Res. 2001 Oct;35(14):3283-90. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11547848>

Al-Malack, 2004. Effect of UV-Radiation on the Migration of Vinyl Chloride Monomer from Unplasticized PVC Pipes. Al-Malack MH, Journal of Environmental Science and Health, Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, Vol. A39, No. 1, pp. 145–157, 2004.

Amirshaghagh et al., 2011. Studies of migration of styrene monomer from polystyrene packaging into the food simulant. Amirshaghagh Z, Djomeh ZE, Oromiehie A. Iranian Journal of Chemical Engineering, Vol. 8, No. 4 (Autumn), 2011, IChE.

ANEC, 2018. ANEC Position Paper (Monomers – Proposed requirements for Appendix C of the Toy Safety Directive). ANEC-CHILD-2018-G-065 – 7 May 2018. <http://anec.eu/publications/position-papers/750-images-anec-child-2018-g-065-pdf>

Araujo et al., 2002. Techniques for reducing residual monomer content in polymers: A review. Araujo PHH, Sayer C, Poco JGR, Giudici R. Polymer Engineering and Science, July 2002, vol. 42, No. 7.

AT, 2007. At-Vejledning Stoffer og Materialer – C.0.1. August 2007 – Erstatte april 2005. <https://arbejdstilsynet.dk/da/regler/at-vejledninger/g/c-0-1-graensevaerdi-for-stoffer-og-mat>

ATSDR, 2006. Toxicological profile for vinyl chloride. US Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), July 2006. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp20.pdf>

ATSDR, 2011. Toxicological profile for acrylonitrile. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service. December 1990. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp125.pdf>

ATSDR, 2010. Toxicological profile for styrene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), November 2010. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp53.pdf>

BAuA, 2015. Substance Evaluation Report. Buta-1,3-diene. Submitting Member State Competent Authority: Federal Institute for Occupational Safety and Health (BAuA). Version 2.0, August 2015.

<https://echa.europa.eu/documents/10162/97858259-1853-42e7-b804-59273a74a4ab>

BEK nr. 1024, 2011. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Bekendtgørelse nr. 1024 af 31.10.2011. Bekendtgørelsen er historisk og ikke længere gældende.

<https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=138647>

BEK nr. 309, 2017. Bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøjsprodukter. Bekendtgørelse nr. 309 af 3.4.2017. <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=188523>

BEK nr. 327, 2018. Bekendtgørelse om begrænsning af import og salg samt fremstilling til eksport inden for EU af elektrisk og elektronisk udstyr, der indeholder visse farlige stoffer. Bekendtgørelse nr. 327 af 14.4.2018.

<https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=200432>

BEK nr. 1068, 2018. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Bekendtgørelse nr. 1068 af 23.8.2018. <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=202768#db4681d93-47b2-400d-b491-077c7ee3a0db>

Benfenati et al., 1991. Migration of vinyl chloride into PVC-bottled drinking-water assessed by gas chromatography-mass spectrometry. Benfenati E, Natangelo M, Davoli E, Fanelli R. Food Chem Toxicol. 1991 Feb;29(2):131-4. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0278691591901687>

Berens & Daniels, 1976. Prediction of vinyl chloride monomer migration from rigid PVC pipe. Polymer Engineering and Science, August 1976, Vol. 18, No. 8.

Borrelli et al., 2005. Residual Vinyl Chloride Levels in U.S. PVC Resins and Products: Historical Perspective and Update. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2005.

Coster et al., 2003. NBR in Contact with Food, Potable Water, Pharmaceutical and Cosmetic Applications. Rohstoffe und Anwendungen / Raw Materials and Applications. KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 56. Jahrgang, Nr. 7-8/2003.

Demertzis & Kontominas, 1986. Interaction of vinyl chloride with poly(vinyl chloride) by inverse gas chromatography: effect of monomer concentration, plasticizer content and temperature.

Demertzis PG, Kontominas MG. Z Lebensm Unters Forsch. 1986 Aug;183(2):123-7.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3765853>

Dyplast, 2018. Dyplast Products. Expanded polystyrene. Safety Data Sheet (SDS). EPS-SDS-1217. Årstal ikke angivet, men fundet juni 2018. <https://www.dyplastproducts.com/files/94/SDS/13/EPS-SDS.pdf>

ECHA, 2009. Styrene. Annex XV transitional report. Documentation of the work done under the Existing Substance Regulation (EEC) No 793/93 and submitted to the European Chemicals Agency according to Article 136(3) of Regulation (EC) No 1907/2006, ECHA 2009.

https://echa.europa.eu/documents/10162/13630/trd_uk_styrene_en.pdf/b2244ec9-74e6-4450-9556-9c1556e7e16e

https://echa.europa.eu/da/information-on-chemicals/transitional-measures/annex-xv-transitional-reports?diss=true&search_criteria_ecnumber=202-851-5&search_criteria_casnumber=100-42-5&search_criteria_name=Styrene

ECHA, 2012. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.8: Characterisation of dose [concentration]-response for human health. Version 2.1, 2012. https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r8_en.pdf/e153243a-03f0-44c5-8808-88af66223258

ECHA, 2016a. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.15: Consumer exposure assessment. ECHA – European Chemicals Agency. Version 3.0, July 2016. https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r15_en.pdf

ECHA, 2016b. Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment. Part E: Risk Characterisation. Version 3.0 May 2016. ECHA – European Chemicals Agency, 2016. https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_part_e_en.pdf

ECHA, 2017. Proposal by the European Chemical Agency (ECHA) in support of occupational exposure limit values for acrylonitrile in the workplace. October 2017. <https://echa.europa.eu/documents/10162/614f9f4d-dc3d-cb88-0910-1f93c98b07fe>

ECHA C&L, 2018. ECHA's C&L-fortegnelsen. <https://echa.europa.eu/da/information-on-chemicals/cl-inventory-database>

ECHA RAC, 2018a. Committee for Risk Assessment (RAC). Opinion on scientific evaluation of occupational exposure limits for Acrylonitrile. ECHA/RAC/ O-0000001412-86-188/F. Adopted 9 March 2018. https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/acrylonitrile_opinion_en.pdf/102477c9-a961-2c96-5c4d-76fcd856ac19

ECHA RAC, 2018b. ANNEX 1. Background document. In support of the Committee for Risk Assessment (RAC) evaluation of limit values for acrylonitrile in the workplace. Prepared by the European Chemicals Agency (ECHA). ECHA/RAC/ O-0000001412-86-188/F. 9 March 2018. https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/acrylonitrile_bg_annex1_en.pdf/600bc12b-f2b4-16f6-0164-25153b48743d

ECHA RSD, 2018. ECHA's database over registrerede stoffer. <https://echa.europa.eu/da/information-on-chemicals/registered-substances>

ECVM, 1995. ECVM Industry Charter for the Production of VCM and PVC. ECVM's Contribution to Responsible Care. http://www.pvc.org/upload/documents/ECVM_Charter_VCM_PVC.pdf

El-Ziney & Tawfik, 2016. Migration Levels of Monostyrene from Polystyrene Containers to Dairy Products. El-Ziney MG & Tawfik MS. MOJ Food Processing & Technology, Volume 3, Issue 2, 2016.

EU RAR, 2002. European Union Risk Assessment Report. 1,3-butadiene. Final report, 2002. United Kingdom. <https://echa.europa.eu/documents/10162/1f512549-5bf8-49a8-ba51-1cf67dc07b72>

EU RAR, 2004. European Union Risk Assessment Report. Acrylonitrile. Final report, 2004. <https://echa.europa.eu/documents/10162/22bf49d3-e951-44b8-a45a-6973d3dc62f6>

EU RAR, 2008. European Union Risk Assessment Report. Styrene. Draft for publication, June 2008. United Kingdom. https://echa.europa.eu/documents/10162/13630/trd_rar_uk_styrene_en.pdf/388975f9-a732-4a7d-9cae-a0c9c904feb4

EU Direktiv nr. 42, 2004. Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2004/42/EF af 21. april 2004 om begrænsning af emissioner af flygtige organiske forbindelser fra anvendelse af organiske opløsningsmidler i visse malinge og lakker samt produkter til autoreparationslakering og om ændring af direktiv 1999/13/EF.

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004L0042&from=EN>

EU Direktiv nr. 164, 2017. Commission Directive (EU) 2017/164 of 31 January 2017 establishing a fourth list of indicative occupational exposure limit values pursuant to Council Directive 98/24/EC, and amending Commission Directives 91/322/EEC, 2000/39/EC and 2009/161/EU.

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017L0164&qid=1540541915516&from=EN>

EU Direktiv nr. 898, 2017. Kommissionens Direktiv (EU) 2017/898 af 24. maj 2017 om ændring af tillæg C til bilag II til Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2009/48/EF om sikkerhedskrav til legetøj med henblik på vedtagelse af specifikke grænseværdier for kemikalier anvendt i legetøj for så vidt angår bisphenol A. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017L0898&qid=1530095484469&from=DA>

EU forordning nr. 1935, 2004. Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 1935/2004 af 27. oktober 2004 om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer og om ophævelse af direktiv 80/590/EØF og 89/109/EØF.

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/PDF/?uri=CELEX:02004R1935-20090807&qid=1525983293128&from=EN>

EU forordning nr. 10, 2011. Kommissionens forordning (EU) Nr. 10/2011 af 14. januar 2011 om plastmaterialer og -genstande bestemt til kontakt med fødevarer.

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/PDF/?uri=CELEX:02011R0010-20180208&qid=1525983442508&from=EN>

EU, 2009. Europa-Parlamentet og Rådets Direktiv 2009/48/EF af 18. juni 2009 om sikkerhedskrav til legetøj. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/PDF/?uri=CELEX:02009L0048-20171124&qid=1525783591417&from=EN>

FDA, 2015. The Safety of Styrene-Based Polymers for Food-Contact Use 2013. Plastics Food-service Packaging Group, PFPF FDA Task Force, American Chemistry Council. February 9, 2015. <https://www.plasticfoodservicefacts.com/wp-content/uploads/2017/10/Polystyrene-Report.pdf>

Genualdi et al., 2014. Updated evaluation of the migration of styrene monomer and oligomers from polystyrene food contact materials to foods and food simulants. Genualdi S, Nyman P, Begley T. Food Additives & Contaminants. Part A, 31:4, p. 723-733.

Hahladakis et al., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. Hahladakis JN, Velis CA, Weber R, Iacovidou E, Purnella P. Journal of Hazardous Materials 344 (2018) 179–199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>.

Hansen et al., 2018. Hazardous substances in plastic materials. Klima- og Forurensningsdirektoratet. TA 3017, 2013. Prepared by COWI in cooperation with Danish Technological Institute. <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/3017/ta3017.pdf>

Heckmann et al., 2015. CMR Substances in Toys – Market Surveillance and Risk Assessment. Survey of Chemical Substances in Consumer Products 141, 2015. The Danish EPA. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/10/978-87-93352-79-7.pdf>

IARC, 2002. Styrene. IARC monographs 82-9. IARC, 2002. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono82-9.pdf>

IARC, 2018. Carcinogenicity of quinoline, styrene, and styrene-7,8-oxide. Lancet Oncol 2018. Published Online, April 18, 2018. [https://www.thelancet.com/pdfs/journals/lanonc/PIIS1470-2045\(18\)30316-4.pdf?code=lancet-site](https://www.thelancet.com/pdfs/journals/lanonc/PIIS1470-2045(18)30316-4.pdf?code=lancet-site)

ILSI, 2017. Packaging Materials: 2. Polystyrene for Food Packaging Applications. ILSI Europe. International Life Science Institute. Report, commissioned by the ILSI Europe Packaging Materials Task Force.

KEMI, 2012. Literature survey of chemicals in toys. PM 6/12. Posner S, Olson E, Jönsson C. Roos S. KEMI. Swedish Chemicals Agency. September 2012.

Khaksar & Ghazi-Khansari, 2009. Determination of migration monomer styrene from GPPS (general purpose polystyrene) and HIPS (high impact polystyrene) cups to hot drinks. Toxicology Mechanisms and Methods, 2009; 19(3): 257–261.

Kjølholt et al., 2014. Survey of styrene. Part of the LOUS Review. Environmental project No. 1612, 2014. Kjølholt J, Warming M, Maag J, Mikelsen SH, Nielsen E, Nilsson NH. Danish EPA.

Lenzner et al., 2018. CMR substances in consumer products: from food contact materials to toys. Lenzner A, Vieth B, Luch A, BfR. Archives of Toxicology (2018), 92, p. 1663-1671.

Lickly et al., 1991. The migration of acrylonitrile from acrylonitrile/butadiene/styrene polymers into food-simulating liquids. Lickly TD, Markham DA, Rainey ML. Fd Chem. Toxic. Vol. 29, No. 1, pp. 25-29, 1991.

Lin et al., 2017. Migration of styrene and ethylbenzene from virgin and recycled expanded polystyrene containers and discrimination of these two kinds of polystyrene by principal component analysis. Lin Q-B, Song X-C, Fang H, Wu Y-M, Wang Z-W. Food Additives & Contaminants: Part A, 2017, Vol. 34, No. 1, 126–132. <http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2016.1253875>.

Lv et al., 2015. A novel method to investigate the migration regularity of toxic substances from toys to saliva and sweat. The Royal Society of Chemistry, RSC Advances. 2015, 5, 102707–102712.

Miljøstyrelsen, 2015. Notat. Strategi for risikohåndtering af styren. Miljøministeriet. Miljøstyrelsen. Kemikalier. 12. Marts. 2015. <https://mst.dk/media/134972/24-a-styren.pdf>

Miljøstyrelsen, 2017. Kvaliteten af det danske drikkevand. For perioden 2014 – 2016. Grundvand og drikkevand nr. 1. December 2017. Miljø- og Fødevareministeriet. Miljøstyrelsen. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2017/12/978-87-93614-48-2.pdf>

Miljøstyrelsen, 2018. Liste over drikkevandskvalitetskriterier. Opdateret januar 2018. Miljø- og Fødevareministeriet. Miljøstyrelsen. <https://mst.dk/media/145519/liste-over-drikkevandskvalitetskriterier-2018.pdf>

Naturskyddsföreningen. Allt du (inte) vill veta om plast. Naturskyddsföreningen, Mikael Karlsson & Ulrik Dahl. <http://mb.cision.com/Public/514/9598704/9f028b30a75e6f2f.pdf>

Ohno et al., 2008. Survey of residual volatile substances in acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer and polystyrene toys. Ohno H, Suzuki M, Nakajima M. Annual Report of Nagoya City Public Health Research Institute, Vol. 54, 2008, pp. 58-61. På japansk.

Ohno & Kawamura, 2010. Analysis of Acrylonitrile, 1,3-Butadiene, and Related Compounds in Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymers for Kitchen Utensils and Children's Toys by Headspace Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Journal of AOAC International Vol. 93, No. 6, 2010.

OECD, 2001. OECD SIDS Vinyl chloride. Cas. No. 75-01-4. SIDS Initial Assessment Report. For SIAM 13, Bern, Switzerland, 6-9 November 2001.

<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/vinylchl.pdf>

Paraskevopoulou et al., 2012. Migration of styrene from plastic packaging based on polystyrene into food simulants. Paraskevopoulou D, Achilias DS, Praskevopoulou A. Polymer International 2012, 61, 141-148.

Poustkova et al., 2007. Acrylonitrile in food contact materials – two different legislative approaches: comparison of direct determination with indirect evaluation using migration into food simulants. Poustková I., Poustka J., Babička L., Dobiáš J. Czech J. Food Sci. (2007): Vol. 25, No. 5: 265–271. <https://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/00366.pdf>

RAC, 2012. Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of Styrene. Adopted 28 November 2012. Committee for Risk Assessment (RAC), European Chemicals Agency. <https://echa.europa.eu/documents/10162/744d52f2-26b6-a41d-da81-6e8415a45557>

REACH Forordning nr. 1907, 2006. Europa-Parlamentets og Rådets Forordning (EF) Nr. 1907/2006 af 18. december 2006 om registrering, vurdering og godkendelse af samt begrænsninger for kemikalier (REACH), om oprettelse af et europæisk kemikalieagentur og om ændring af direktiv 1999/45/EF og ophævelse af Rådets forordning (EØF) nr. 793/93 og Kommissionens forordning (EF) nr. 1488/94 samt Rådets direktiv 76/769/EØF og Kommissionens direktiv 91/155/EØF, 93/67/EØF, 93/105/EF og 2000/21/EF.

RIVM, 2014. General Fact Sheet. General default parameters for estimating consumer exposure - Updated version 2014. RIVM report 090013003/2014. Biesebeek et al. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). <http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=fd9e2199-e7ad-4641-8b97-aff66699c0c4&type=org&disposition=inline>

Saim et al., 2012. A study on the migration of styrene from polystyrene cups to drinks using online solid-phase extraction liquid chromatography (SPE-LC). Saim N, Osman R, Sabian HAWA, Zubir MRM, Ibrahim N. The Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol. 16 No 1 (2012): 49-55. http://www.ukm.my/mjas/v16_n1/Rozita.pdf

SCCP, 2008. Opinion on Use of the Threshold of Toxicological Concern (TTC). Approach for Human Safety Assessment of Chemical Substances with focus on Cosmetics and Consumer Products. SCCP/1171/08. Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS), Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER), Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR).

https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_092.pdf

SCHER, 2010. Risk from organic CMR substances in toys. Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER). May 18, 2010.

https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_121.pdf

Tawfik & Huyghebaert, 1998. Polystyrene cups and containers: Styrene migration, Tawfik MS & Huyghebaert A Food Additives & Contaminants, 15:5, 592-599.

<https://doi.org/10.1080/02652039809374686>

TIE, 2018a. TIE Opinion on proposed requirements for monomers in Appendix C of the TSD. TIE, 27 April 2018.

TIE, 2018b. Informationer fra TIE indsamlet til FORCE Technology i forbindelse med dette projekt. Dateret 15. juni 2018.

Tønning et al., 2009. 2-åriges udsættelse for kemiske stoffer. Tønning K, Jacobsen E, Pedersen E, Teknologisk Institut. Strange M, Poulsen PB, FORCE Technology. Møller L, Buchardt Boyd H, DHI. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugsprodukter nr. 103, 2009. Miljøstyrelsen.

US EPA, 2002. Health Assessment of 1,3-Butadiene. National Center for Environmental Assessment–Washington Office. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. EPA/600/P-98/001F October 2002. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/supdocs/butasup.pdf

US EPA, 2011. U.S. EPA IRIS Toxicological Review of Acrylonitrile (External Review Draft). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/635/R-08/013A, 2011. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NCEA&dirEntryId=198583

VWA, 2005. Screening of plastic toys for chemical composition and hazards. Market surveillance in the Netherlands. VWA, report ND05o610/01, July 2005. Voedsel en Waren Autoriteit.

Walter et al., 2011. Investigation of factors affecting the accumulation of vinyl chloride in polyvinyl chloride piping used in drinking water distribution systems. Walter RK, Lin P-H, Edwards M, Richardson RE. Water Research, 45 (2011), 2607-2615.

WHO, 2001. Concise International Chemical Assessment Document 30.1,3-Butadiene: Human Health Aspects. First draft prepared by K. Hughes, M.E. Meek, M. Walker, and R. Beauchamp, Health Canada, Ottawa, Canada. World Health Organization, Geneva, 2001. <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad30.pdf>

WHO, 2003. Styrene in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/27. English only. WHO, 2003. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/styrene.pdf

Woodrow et al., 2008. Acrylamide release resulting from sunlight irradiation of aqueous polyacrylamide/iron mixtures. Woodrow JE, Seiber JN, Miller GC. J. Agric. Food Chem. 2008, 56, p. 2773-2779.

Bilag 1. Informationer fra TIE

Dette bilag indeholder informationer modtaget fra TIE omkring materialer anvendt i legetøj.

Der er på de efterfølgende sider angivet tre tabeller. TABEL 37 (Del 1) og TABEL 38 (Del 2) indeholder information om typen af polymermateriale anvendt i forskellige kategorier af legetøj. Tabellen er del op i to tabeller af hensyn til pladsen. 'Del 1' indeholder de materialer, der indeholder en eller flere af de fem monomerer, hvor 'Del 2' indeholder de materialer, der ikke indeholder de fem monomerer, såsom PE og PP. Bemærk, at af hensyn til pladsen er rækker, der er tomme (uden data) for enten materialer indeholdende de fem monomerer eller materialer, der ikke indeholder disse, slettet – for ikke at vise tomme linjer.

Den efterfølgende tabel (TABEL 39) indeholder en estimeret procentvis fordeling (når information har været tilgængelig) af brugen af disse materialer fordelt på de forskellige kategorier af legetøj. For denne tabel kunne alle materialer med angivelse af procentvis fordeling være på én side og er derfor samlet i én tabel.

Det skal bemærkes, at alle tre tabeller indeholder oplysninger om legetøj, som hører under Tillæg C i legetøjsbekendtgørelsen, dvs. legetøj, der er beregnet til anvendelse af børn på under 36 måneder, eller andet legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden. Det vil sige, at legetøj i alderen 3-14 år ikke er inkluderet i denne oversigt – ej heller materialer (indvendige komponenter), der ikke er tilgængelige for børn (eksponeringsmæssigt).

Bemærk, at TIE også bad deres medlemmer forholde sig til materialerne ASA, NBR og PAM, men at ingen af medlemmerne har angivet, at de anvender disse materialer i legetøj til børn under 3 år eller i legetøj beregnet til at blive puttet i munden. Disse kolonner (der var tomme i materialet modtaget fra TIE) indgår dermed ikke i nedenstående tabeller af pladshensyn.

TABEL 37. Del 1: Tilgængelige polymere materialer i legetøj til børn i alderen 0-3 år eller legetøj, der er beregnet til at komme i munden (Tillæg C i legetøjsbekendtgørelsen). Indhold af polymere materialer, der indeholder en eller flere af de fem monomerer.

Legetøjskategorori	Legetøj til børn under 3 år	Legetøj (børn > 3 år) beregnet til at blive puttet i munden	PVC	ABS	MABS	SBS	SEBS	SBC	SAN	PS (herunder også HIPS, MIPS, osv.)	TPE
Fyldt legetøj/plyslegetøj med blødt plast, baby dukker	Ja		X (hoved, krop, lemmer)								
Dukker	Ja		X (hoved, lemmer, tilbehør)	X (krop, lemmer, tilbehør)							X (samlinger/pakninger, tilbehør)
Fyldt legetøj/plyslegetøj med hård plast	Ja			X (krave, knapper, krop)						X (knapper)	
Legetøjsbiler (sæt)	Ja		X (figur)	X (karosseri, hjul, knapper)							X (dæk)
Trækvogne/trækkelegetøj Gåvogne	Ja			X (karosseri, hjul, knapper)	X (klare cover/låg)						X (dæk)
Baby/spædbarns stimuleringslegetøj	Ja		X (figur, kabler/tov)	X (hjul, knapper og basisdel/karosseri)	X (klare cover/låg)					X (hængsler)	
Udviklende/lærerigt legetøj	Ja		X (kabler/tov)	X (karosseri og knapper)	X (klare cover/låg)					X (hængsler)	X (blødt håndtag, armbåndsur)
Gåstol	Ja			X (karosseri, knapper)	X (klare cover/låg)						X (dæk)

Legetøjskategorori	Legetøj til børn under 3 år	Legetøj (børn > 3 år) beregnet til at blive puttet i munden	PVC	ABS	MABS	SBS	SEBS	SBC	SAN	PS (herunder også HIPS, MIPS, osv.)	TPE
Badelegetøj Svømmelegetøj	Ja		X (hoved, krop, lemmer)	X (krop/karosseri og knapper)							
Badelegetøj	Ja		X (hele legetøjet, sugekop)				X (sugekop)				
Oppusteligt legetøj	Ja		X (hele legetøjet, sugekop)								
Oppusteligt legetøj	Ja	Ja	X (ventil til oppustning)								
Magnetisk tegnebræt	Ja		X (tegnebræt, plastforside, kabler/snor)	X (karosseri og knapper)							
Scooter	Ja										X (håndgreb, sæde, sokkel overtræk)
Scooter/køretøjer til at sidde på			X (hjul, håndtag)	X (karosseri)			X (hjul, håndtag)	X (gennemsigtig forrude)	X (kædehjul)		X (hjul, håndtag)
Køretøjer til at sidde på	Ja										
Dyrefigurer	Ja		X (hele legetøjet)								X (hele legetøjet)
Bidering	Ja			X (hele legetøjet)		X (hele legetøjet)	X (hele legetøjet)				x (hele legetøjet)
Bidering	Ja			X							

Legetøjskategorier	Legetøj til børn under 3 år	Legetøj (børn > 3 år) beregnet til at blive puttet i munden	PVC	ABS	MABS	SBS	SEBS	SBC	SAN	PS (herunder også HIPS, MIPS, osv.)	TPE
				(hele legetøjet)							
Bidering	Ja							X			
Bidering				X (hoveddelen)							
Rangler	Ja			X (ikke gennemsig- tige dele)	X (gennemsig- tige dele)						
Rangler				X (hele legetøjet)							
Konstruktionslegetøj Byggelegetøj	Ja										
Konstruktionslegetøj Byggelegetøj	Ja			X (hele legetøjet)			x (compo- nents)				
Kreativt legetøj (stempler)	Ja										
Skum forme	Ja										
Musikinstrumenter (trompet, saxofon)		Ja								X (hele legetø- jet)	
Musikinstrumenter (tromme)	Ja									X (hele legetø- jet)	
Aktivitetslegetøj	Ja			x (etui/overtræk)				X (LED cover)			

Legetøjskategor i	Legetøj til børn under 3 år	Legetøj (børn > 3 år) beregnet til at blive put- tet i munden	PVC	ABS	MABS	SBS	SEBS	SBC	SAN	PS (herunder også HIPS, MIPS, osv.)	TPE
Puslespil	Ja									X (hele legetø- jet)	
Undervis- ningslegetøj (farver og for- mer)	Ja									X (komponen- ter)	
Sand/strand- legetøj	Ja			X (komponenter)							

TABEL 38. Del 2: Tilgængelige polymere materialer i legetøj til børn i alderen 0-3 år eller legetøj, der er beregnet til at komme i munden (Tillæg C i legetøjsbekendtgørelsen). Indhold af polymere materialer, der ikke indeholder en eller flere af de fem monomerer. Bemærk, at tomme linjer er slettet, dvs. for legetøjskategorier, hvor disse fem materialer ikke anvendes er linjerne slettet af pladshensyn.

Legetøjskategori	Legetøj til børn under 3 år	Legetøj (børn > 3 år) beregnet til at blive puttet i munden	Nylon	PUR	PP	PE (PEHD eller PELD)	EVA
Dukker	Ja				X (tilbehør)	X (lemmer)	
Scooter	Ja		X (hjulholdere, akser, sæderamme, sæde)	X (hjul)	X (hjulholdere, bremseser, hjulmidten, sæde, fodstøtter)		
Køretøjer til at sidde på	Ja				X (komponenter)	X (karosseri)	
Bidering	Ja				X (hele legetøjet)		
Bidering							X (dele, der bides i)
Rangler	Ja					X (hele legetøjet)	
Rangler					X (hele legetøjet)		
Konstruktionslegetøj Byggelegetøj	Ja					X (hele legetøjet)	
Kreativt legetøj (stempler)	Ja				X (hele legetøjet)		
Skum forme	Ja						X (hele legetøjet)
Undervisningslegetøj (farver og former)	Ja				X (komponenter)		
Sand/strand-legetøj	Ja				X (komponenter)	X (komponenter)	

TABEL 39. Tilgængelige polymere materialer i legetøj til børn i alderen 0-3 år eller legetøj, der er beregnet til at komme i munden (Tillæg C i legetøjsbekendtgørelsen).
Estimerede procentvise fordelinger på brug af materialer.

Legetøjskategori	Legetøj til børn under 3 år	Legetøj (børn > 3 år) beregnet til at blive puttet i munden	PVC	ABS	MABS	SEBS	PS (herunder også HIPS, MIPS, osv.)	TPE	Nylon	PUR	PP	PE	EVA
Fyldt legetøj/plys-legetøj med blødt og hård plast, babydukke, legetøjsbiler, badelegetøj, gåvogne, trækvogne/træklegetøj, aktivitetslegetøj, undervisningslegetøj	Ja		1.7%	60%	3%		1%	1.5%			30%	2%	
Badelegetøj			90%										
Dukker	Ja		30%	60%				2%			5%	3%	
Oppusteligt legetøj		Ja	100%										
Scooter	Ja							10%	50%	10%	25%	5%	
Køretøjer til at sidde på	Ja										17%	83%	
Dyrefigurer	Ja		50%					50%					
Bidering	Ja			55%							40%		
Rangler				48%			5%				35%		
Konstruktionslegetøj	Ja											100%	
Byggelegetøj													
Konstruktionslegetøj	Ja			80%		3%							
Byggelegetøj													
Kreativt legetøj (stempler)	Ja										100%		

Legetøjskategori	Legetøj til børn under 3 år	Legetøj (børn > 3 år) beregnet til at blive put- tet i munden	PVC	ABS	MABS	SEBS	PS (herunder også HIPS, MIPS, osv.)	TPE	Nylon	PUR	PP	PE	EVA
Skum forme	Ja												100%
Musikinstrumen- ter (trompet, sa- xofon)		Ja					100%						
Musikinstrumen- ter (tromme)	Ja						100%						
Sand/strand-lege- tøj	Ja			25%							40%	18%	

Bilag 2. Risikoberegninger

Dette bilag indeholder en beskrivelse af metoden til at foretage eksponerings- og risikoberegninger, samt selve beregningerne af eksponering og risiko for en række hypotetiske scenarier. Scenarierne kaldes hypotetiske, idet der er anvendt detektionsgrænsen som udtryk for det, der migrerer fra legetøjsmaterialerne, selvom der ikke er målt en reel migration af nogen af de undersøgte monomerer over detektionsgrænsen.

Metoden bag beregningerne præsenteres først sammen med de anvendte værdier, hvorefter selve beregningerne og resultaterne præsenteres.

Eksponering for restmonomerer i legetøjsmaterialer kan i princippet ske via de forskellige eksponeringsveje – dermal, oral og ved indånding. Eksponering via indånding er imidlertid en eksponeringsvej, der ikke har været i fokus i dette projekt. Alle monomererne er per definition flygtige organiske forbindelser (VOC) med vinylchlorid og butadien, som de mest flygtige af de fire gennemgåede monomerer. Vinylchlorid og butadien er i øvrigt de to monomerer, der er identificeret i de laveste koncentrationer i de undersøgte legetøjsmaterialer. Eksponering via indånding fra legetøjsmaterialerne anses for at være negligibel, idet denne eksponering vil blive væsentlig fortyndet via den omkringliggende luft. Fokus i projektet har således været på oral eksponering – enten ved at de små børn sutter på legetøj eller ved at de kommer til at indtage (sluge) en lille flig af legetøjsmaterialet, samt på dermal eksponering, dvs. hvor et barn holder sit yndlingslegetøj i hånden flere timer om dagen.

De hypotetiske scenarier, der beregnes og beskrives er:

- Dermal eksponering i 8 timer (børn der holder på deres yndlingslegetøj en stor del af dagen)
- Oral eksponering i 3 timer for børn der har legetøjet i munden (sutter på legetøj)
- Oralt indtag af 8 mg legetøjsmateriale, som er den gængse mængde legetøj, det antages, at der indtages per dag (Lenzner et al., 2018). Her tages der højde for den aktuelle migration til maven (via resultaterne fra migrationsanalyserne til mavesyre).

Det skal bemærkes, at der er tale om rent hypotetiske scenarier, idet der ikke er målt en reel migration ved disse scenarier ved de udførte migrationsanalyser. Selv ved migration til mavesyre er der ikke detekteret en migration over detektionsgrænsen, dvs. det ikke forventes, at et eventuelt restmonomerindhold vil blive frigivet i kroppen (i hvert fald ikke i mængder over detektionsgrænsen), hvis et barn skulle sluge en flig af et legetøjsmateriale. Beregningerne i disse scenarier er derfor baseret på detektionsgrænsen, men den reelle migration vil være mindre – hvor meget mindre vides imidlertid ikke, da den ikke er målbar. Eksponeringsberegninger for disse hypotetiske scenarier er imidlertid gennemført, idet nogle af de undersøgte monomerer har forholdsvis lave DNEL/DMEL-værdier, hvilket vil sige, at eksponeringen skal være forholdsvis lille for at kunne udelukke en risiko.

Beregninger og resultater er præsenteret i dette bilag, men er diskuteret i kapitel 11 "Risikovurdering".

Bilag 2.1 Metode til beregning af dermal eksponering

Den dermale eksponering, som små børn vil være udsat for ved brug af legetøj, der indeholder materialer med de relevante monomerer, tager udgangspunkt i modellen for beregning af dermal eksponering angivet af ECHA. Ifølge REACH-vejledningen om forbrugereksponeering (ECHA, 2016a) kan eksponeringen for et stof, der migrerer fra et produkt, beskrives ved nedenstående formel (appendix R.15.5).

$$D_{der} = \frac{Q_{prod} \times F_{prod} \times F_{migr} \times F_{contact} \times T_{contact} \times 1000 \text{ mg/g} \times n}{BW}$$

Hvorafor

D_{der}	Den dermale dosis, dvs. mængden af stof, der potentielt kan optages per kg legemsvægt. Senere i beregningerne tages der hensyn til den dermale optagelsesrate af stoffet.	mg/kg lgv/dag
Q_{prod}	Mængde produkt anvendt	G
F_{prod}	Vægtfraktion af stoffet i produktet	g/g produkt
F_{migr}	Migrationsrate for stoffet til hud per tidsenhed (timer)	g/g/timer
$F_{contact}$	Fraktion af areal i kontakt med huden for at tage højde for, hvis produktet kun delvist er i kontakt med huden (standardværdi = 1)	cm ² /cm ²
$T_{contact}$	Kontakttiden mellem produktet og huden	Timer
n	Gennemsnitlige antal hændelser per dag	/dag
BW	Legemsvægt	kg lgv

I dette projekt, hvor der er foretaget migrationsanalyser i den specifikke tid, som kontakttiden antages at være (worst-case), kan resultatet fra migrationsanalysen (målt i µg/cm²) anvendes direkte i stedet for vægtfraktionen af stoffet i produktet (F_{prod}), migrationsrate (F_{migr}) og kontakttiden ($T_{contact}$). I dette projekt, hvor migrationen er udført på et specifikt overfladeareal af legetøjsmaterialet og hvor eksponeringen beregnes for et areal i kontakt med huden, betyder det, at analyseresultatet fra migration (migreret stof per cm² produkt) multipliceret med det samlede areal af legetøjsmaterialet (A_{prod}) og dermed svarer til den samlede mængde stof, der kan migrere fra legetøjsmaterialerne. Derudover er det ikke hele mængden af de migrerede monomerer, der optages gennem huden. Der tages højde for den fraktion af stofferne, der rent faktisk optages. Den modificerede beregningsformel, der benyttes til at beregne eksponeringen i denne rapport, er derfor:

$$D_{der} = \frac{A_{prod} \times MG_{prod} \times F_{contact} \times F_{optag} \times n}{BW}$$

hvoraf

D_{der}	Den dermale dosis, dvs. mængden af stof, der potentielt kan optages per kg legemsvægt. Via F_{optag} tages der hensyn til den dermale optagelsesrate af stoffet.	µg/kg lgv/dag
A_{prod}	Arealet af legetøjsproduktet anvendt	cm ²
MG_{prod}	Mængde stof, der migrerer per arealenhed (og for den tidsenhed anvendt ved migrationsanalyserne)	µg/cm ²
$F_{contact}$	Fraktion af areal i kontakt med huden for at tage højde for, hvis produktet kun delvist er i kontakt med huden (standardværdi = 1)	-
F_{optag}	Fraktion af stof, der optages via huden	-
n	Gennemsnitlige antal hændelser per dag	/dag
BW	Legemsvægt	kg lgv

Som en del af dette worst-case scenarie antages f.eks., at de målte migrationer er konstante over den anvendte eksponeringstid.

Bilag 2.2 Metode til beregning af oral eksponering (legetøj i munden)

Den orale eksponering, som små børn vil være udsat for ved at have legetøjet i munden (sutte på legetøj), der indeholder materialer med de relevante monomerer, tager udgangspunkt i beregningsmodellen som angivet ovenfor til dermal eksponering, men modificeret til oral eksponering. Migrationen fra legetøjet er her stadig relevant.

$D_{oral} = \frac{A_{prod} (Q_{prod}) \times MG_{prod} \times F_{contact} \times F_{optag} \times n}{BW}$		
hvoraf		
D_{oral}	Den orale dosis, dvs. mængden af stof, der potentielt kan optages per kg legemsvægt. Via F_{optag} tages der hensyn til den orale optagelsesrate af stoffet.	$\mu\text{g/kg lgv/dag}$
A_{prod} (Q_{prod})	Arealet af legetøjsproduktet anvendt (eller mængde produkt)	cm^2 (eller g)
MG_{prod}	Mængde stof, der migrerer per arealenhed (og for den tidsenhed anvendt ved migrationsanalyserne) (eller per mængde)	$\mu\text{g/cm}^2$ (eller $\mu\text{g/g}$)
$F_{contact}$	Fraktion af produktet, der kommer i munden, for at tage højde for, hvis produktet kun delvist er i kontakt med munden (standardværdi = 1)	-
F_{optag}	Fraktion af stof, der optages via oralt indtag	-
n	Gennemsnitlige antal hændelser per dag	/dag
BW	Legemsvægt	kg lgv

Bilag 2.3 Metode til beregning af oral eksponering (sluger legetøj)

Den orale eksponering, som små børn vil være udsat for hvis de kommer til at sluge en lille flig af et stykke legetøjsmateriale, der indeholder materialer med de relevante monomerer, tager udgangspunkt i beregningsmodellen som angivet ovenfor. Beregningsmodellen er dog modificeret til oral eksponering og til migrationsanalyser udført for et bestemt overfladeareal legetøjsmateriale i en specifik angiven tid.

Som worst-case anvendes de indholdskoncentrationer af restmonomerer, der er identificeret ved indholdsanalysen. Dvs. der her antages, at hele den mængde restmonomer, der er indeholdt i legetøjsmaterialet som sluges, vil blive frigivet i maven. Da der for nogle produkter er foretaget migrationsanalyser til mavesyre²⁷, vil der i disse tilfælde blive anvendt den mængde, der rent faktisk migrerer fra legetøjsmaterialet i maven i beregningerne (i stedet for indholdet). Dvs. i praksis anvendes detektionsgrænsen for migrationsanalysen, da der ikke blev identificeret migration af restmonomer over detektionsgrænsen i nogen tilfælde.

$D_{oral} = \frac{MG_{prod} (Q_{prod} \times F_{prod}) \times F_{optag} \times n}{BW}$		
hvoraf		
D_{oral}	Den orale dosis, dvs. mængden af stof, der potentielt kan optages per kg legemsvægt. Via F_{optag} tages der hensyn til den orale optagelsesrate af stoffet.	$\mu\text{g/kg lgv/dag}$

²⁷ En kommentar ved høringen af rapporten var, at analysemetoden beskrevet i EN 71-3 vedrørende migration til mavesyre ikke er anvendelig som worst-case for organiske stoffer. I stedet bør der anvendes fordøjelsesmodeller, der simulerer virkeligheden, men der eksisterer i dag ikke sådanne godkendte modeller.

MG_{prod}	Mængde stof, der migrerer per mængde (og for den anvendte varighed ved migrationsanalyserne)	$\mu\text{g/g}$
Q_{prod}	Mængde legetøjsprodukt, der sluges	G
F_{prod}	Vægtfraktion af stoffet i produktet	$\mu\text{g/g}$ produkt
F_{optag}	Fraktion af stof, der optages via oralt indtag	-
n	Gennemsnitlige antal hændelser per dag	/dag
BW	Legemsvægt	kg lgv

Bilag 2.4 Metode til beregning af risiko

Ifølge REACH-vejledningen for risikovurdering (ECHA, 2016b) vurderes det i hvert enkelt tilfælde, om der er tale om en risiko for sundhedseffekter ud fra nedenstående formel. Risikoen udtrykkes som Risk Characterisation Ratio (RCR), der beregnes som forholdet mellem eksponeringens størrelse (D_{oral}) og Derived No Effect Level (DNEL) – eller i tilfældet med de fleste undersøgte stoffer i dette projekt Derived Minimum Effect Level (DMEL), idet der ikke i alle tilfælde kan fastsættes en nedre grænse for effekter, men derimod en grænse for, hvornår der vil være tale om minimale effekter eller en minimal risiko:

$$RCR = \frac{\text{Eksponering } (D_{der} \text{ eller } D_{oral})}{DMEL}$$

Hvis $RCR > 1$ (dvs. eksponeringen er større end DMEL), er der tale om en risiko ved det fastsatte scenarie. Hvis $RCR < 1$, anses eksponeringen ikke for at udgøre en risiko.

Bilag 2.5 Anvendte værdier i eksponerings- og risikoberegningerne

Følgende værdier er anvendt til eksponerings- og risikoberegningerne i dette projekt:

Dermale (D_{der}) / Orale (D_{oral}) eksponering

D_{der} og D_{oral} er henholdsvis den beregnede dermale og orale eksponering af det specifikke stof. Eksponeringen benyttes i risikovurderingen. Den dermale eksponering illustrerer eksponeringen, når et barn holder et stykke legetøjsmateriale i hånden, og den orale eksponering illustrerer eksponeringen, når barnet enten har dele af legetøjsmaterialet i munden eller hvor barnet sluger en lille flig af legetøjsmaterialet.

Mængde produkt (Q_{prod}) / Overfladeareal af produkt (A_{prod})

Q_{prod} er den samlede vægt af legetøjsmaterialet, som f.eks. sluges per dag (oralt indtag). Her antages, at det er en mængde på 8 mg, der dagligt sluges, hvilket svarer til en lille flig af et stykke legetøj, som skræbes af, når børn har legetøjsmaterialet i munden. Denne værdi på 8 mg legetøjsmateriale er den vægt, der anvendes som en standardværdi i legetøjsdirektivet for bl.a. beregninger af grænseværdierne for metaller (Lenzner et al., 2018).

A_{prod} er det samlede overfladeareal af legetøjsmaterialet, som barnet er i hudkontakt med ved at holde legetøjet i hånden eller som barnet er i kontakt med via munden, når barnet sutter på legetøjet. Overfladeareal af et stykke legetøj, som det antages, at et barn under 3 år vil sutte på antages at være 10 cm², hvilket er den samme værdi, som Kommissionens nedsatte ekspertgruppe for 'Sikkerhedskrav til Legetøj' (undergruppen 'Kemikalier') anvender til at fastsætte den specifikke grænseværdi for f.eks. bisphenol A i legetøj (EU Direktiv nr. 898, 2017).

Overfladearealet A_{prod} som et barn under 3 år er i hudkontakt med, når et stykke legetøj holdes i hånden antages at være 67,5 cm², hvilket svarer til halvdelen af overfladearealet på en hånd af et 1-2-årigt barn, som er på 135 cm² (eller rettere et samlet overfladeareal af begge hænder på 270 cm²), som angivet i tabel 31 i RIVM (2014).

Migration (MG_{prod})

MG_{prod} er den mængde stof, som ved kemisk analyse har vist sig at migrere ud af produktet til det anvendte migrationsmedie (kunstigt spyt) ved 37 °C i tiden $T_{contact}$. MG_{prod} er lig analyseresultatet fra migrationsanalysen – eller er i praksis her lig detektionsgrænsen for migrationsanalysen (for et fastsat overfladeareal af legetøjsmaterialet (A_{prod})).

$T_{contact}$ anvendes ikke direkte i beregningerne, men ligger implicit i migrationsanalyseresultatet, hvor der er udført migrationsanalyser i et bestemt tidsrum. I dette projekt er der ved migrationsanalysen til mavesyre anvendt en eksponeringstid på 2 timer, som standarden foreskriver. I andre migrationsanalyser er der som worst-case anvendt en tid på 8 timer per dag som barnet holder legetøjet i hånden og 3 timer per dag som den tid barnet har legetøjsmaterialet i munden. De 3 timer som barnet har legetøj i munden (sutter på legetøj) er den samme værdi, der er anvendt af Kommissionens nedsatte ekspertgruppe for 'Sikkerhedskrav til Legetøj' (undergruppen 'Kemikalier') til at fastsætte den specifikke grænseværdi for f.eks. bisphenol A i legetøj (EU Direktiv nr. 898, 2017).

Vægtfraktion af stoffet i produktet (F_{prod})

F_{prod} er vægtfraktionen af stoffet i produktet, dvs. analyseresultatet for indholdsanalyserne af monomererne i produkterne. For vinylchlorid, hvor der ikke er identificeret et indhold over detektionsgrænsen, er detektionsgrænsen anvendt som et udtryk for det maksimale indhold.

Fraktion af areal i kontakt med huden/munden ($F_{contact}$)

$F_{contact}$ er den fraktion af produktet, der er i kontakt med huden eller munden.

For hudkontakt anvendes for en værdi på 0,5, idet det ikke antages, at barnets håndflade vil være i 100 % kontakt med legetøjsmaterialet hele tiden, og for at kompensere for det faktum, at det ikke er hele arealet af håndfladen (A_{prod}), der er i kontakt, når hånden krammer om noget legetøj. Det skal bemærkes, at arealet af en håndflade er beregnet som halvdelen af en hel hånds overfladeareal, dvs. inkl. overfladeareal mellem fingre, som i praksis ikke vil være kontakt med legetøjet, når et barn krammer om det. Det betyder, at det areal som det antages, at et lille barn på 1-2 år er i kontakt med via sin ene hånd, er 33,75 cm² (67,5 cm² x 0,5) eller svarende til et areal på ca. 5 x 6,8 cm.

For kontakt med munden anvendes standardværdien på 1, da det antages, at barnet har hele det fastsatte areal i munden. De 10 cm², som anvendes som standardværdien her er netop fastlagt, som det areal det forventes et lille barn kan have i munden.

Absorption (hudoptag/oralt optag (F_{optag}))

F_{optag} er den fraktion af stoffet, der optages via huden eller via munden. Fraktionen er angivet i kapitel 10 "Farevurdering" for de respektive monomerer, og der er anvendt specifikke værdier, hvis disse findes eller 100 % som worst-case ved manglende data.

Hændelser per dag (n)

Det gennemsnitlige antal hændelser per dag, n , hvor de små børn sluger legetøjet, har legetøjet i munden eller holder legetøjet i hånden, er antaget til at være 1 per dag.

Legemsvægt (BW)

Som værdi for vægten af et barn under 3 år vælges værdien 10 kg, som også har været anvendt af Kommissionens nedsatte ekspertgruppe for 'Sikkerhedskrav til Legetøj' (undergruppen 'Kemikalier') til at fastsætte den specifikke grænseværdi for f.eks. bisphenol A i legetøj (EU Direktiv nr. 898, 2017). En vægt på 10 kg svarer ifølge RIVM (2014) til små børn i alderen 1-2 år (ifølge tabel 19 i RIVM, 2014).

DMEL ($\mu\text{g/kg lgv/dag}$)

DMEL (Derived Minimum Effect Level) er den eksponering, der er fastsat i farevurderingen i kapitel 10, hvor der ikke forventes at forekomme sundhedsmæssige effekter eller hvor den sundhedsmæssige effekt forventes at være på et minimum. Der anvendes de fastsatte DMEL-værdier fra kapitel 10 for de enkelte monomerer.

Bilag 2.6 Eksponerings- og risikoberegninger

Eksponerings- og risikoberegninger foretages som beskrevet i kapitel 11 "Risikovurdering" for nedenstående hypotetiske scenarier:

- Dermal eksponering i 8 timer (børn der holder på deres yndlingslegetøj en stor del af dagen)
- Oral eksponering i 3 timer for børn der har legetøjet i munden (sutter på legetøjet)
- Oralt indtag af 8 mg legetøjsmateriale, som er den gængse mængde legetøj, det antages, at der indtages per dag (Lenzner et al., 2018). Her tages der højde for den aktuelle migration til maven (via resultaterne fra migrationsanalyserne til mavesyre).

Der er tale om rent hypotetiske scenarier, idet der ikke er målt en reel migration ved disse scenarier ved de udførte migrationsanalyser. Beregningerne i disse scenarier er derfor baseret på detektionsgrænsen, men den reelle migration vil være mindre – hvor meget mindre vides imidlertid ikke. Det er klart, at hvis der blev anvendt en metode med en lavere detektionsgrænse, og der i så fald også blev målt en lavere migration (end detektionsgrænsen for migrationsanalyserne foretaget i dette projekt), ville de beregnede RCR-værdier blive tilsvarende mindre.

Det skal bemærkes, at de forskelle, der er i migration af restmonomererne mellem ABS4 og ABS10, samt PS1 og PS4 i tabellerne nedenfor, alene skyldes forskel i mængden af legetøjsmateriale, der er anvendt til analyserne samt volumen af migrationsvæske til at dække legetøjsmaterialet. Forholdet mellem mængde legetøjsmateriale og volumen af migrationsvæske afhænger bl.a. af, hvilken udformning legetøjsmaterialet har, idet legetøjsmaterialet har været klippet i så få stykker som muligt ved analyserne.

Eksponerings- og risikoberegninger for dermal eksponering D_{der}

De forskellige parametre og værdier, der er anvendt i eksponerings- og risikoberegningerne for scenariet, hvor et barn holder om deres yndlingslegetøj en stor del af dagen (i 8 timer) er angivet i TABEL 40 og TABEL 41 nedenfor. Resultater af den dermale eksponering D_{der} er ligeledes angivet, og RCR-værdien er beregnet.

TABEL 40. Eksponeringsberegning af dermalt optag D_{der} for udvalgte ABS legetøjsmaterialer

Produkt nr. Monomer	ABS4			ABS10		
	Akrylonitril	Butadien	Styren	Akrylonitril	Butadien	Styren
A_{prod} (cm^2)	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
MG_{prod} ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0,03	0,03	0,06	0,011	0,011	0,021
F_{contact} (-)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
F_{optag} (-)	1	1	0,02	1	1	0,02
n (per dag)	1	1	1	1	1	1
BW (kg lgv)	10	10	10	10	10	10
D_{der} ($\mu\text{g}/\text{kg lgv/dag}$)	0,101	0,101	0,004	0,037	0,037	0,001
DMEL ($\mu\text{g}/\text{kg lgv/dag}$)	0,0019	0,72	7,7	0,0019	0,72	7,7
RCR (-)	53,3	0,14	0,0005	19,5	0,05	0,0002

TABEL 41. Eksponeringsberegning af dermalt optag D_{der} for udvalgte PS legetøjsmaterialer

Produkt nr.	PS1	PS4
Monomer	Styren	Styren
A_{prod} (cm ²)	67,5	67,5
MG_{prod} (µg/cm ²)	0,03	0,10
F_{contact} (-)	0,5	0,5
F_{optag} (-)	0,02	0,02
n (per dag)	1	1
BW (kg lgv)	10	10
D_{der} (µg/kg lgv/dag)	0,002	0,007
DMEL (µg/kg lgv/dag)	7,7	7,7
RCR (-)	0,0003	0,0009

Eksponerings- og risikoberegninger for oral eksponering (legetøjet i munden) $D_{\text{oral sut}}$

De forskellige parametre og værdier, der er anvendt i eksponeringsberegningerne for scenariet, hvor et barn har deres yndlingslegetøj i munden (sutter på legetøjet) 3 timer hver dag er angivet i TABEL 42 og TABEL 43 nedenfor. Resultaterne af den orale eksponering $D_{\text{oral sut}}$ er ligeledes angivet og RCR-værdierne er beregnet.

TABEL 42. Eksponeringsberegning af oralt indtag $D_{\text{oral sut}}$ for udvalgte ABS legetøjsmaterialer

Produkt nr.	ABS4			ABS10		
	Akrylonitril	Butadien	Styren	Akrylonitril	Butadien	Styren
A_{prod} (cm ²)	10	10	10	10	10	10
MG_{prod} (µg/cm ²)	0,02	0,02	0,03	0,007	0,007	0,014
F_{contact} (-)	1	1	1	1	1	1
F_{optag} (-)	1	1	1	1	1	1
n (per dag)	1	1	1	1	1	1
BW (kg lgv)	10	10	10	10	10	10
$D_{\text{oral sut}}$ (µg/kg lgv/dag)	0,02	0,02	0,03	0,007	0,007	0,014
DMEL (µg/kg lgv/dag)	0,0019	0,72	7,7	0,0019	0,72	7,7
RCR (-)	10,5	0,03	0,004	3,7	0,01	0,002

TABEL 43. Eksponeringsberegning af oralt indtag $D_{\text{oral sut}}$ for udvalgte PS legetøjsmaterialer

Produkt nr.	PS1	PS4
Monomer	Styren	Styren
A_{prod} (cm ²)	10	10
MG_{prod} (µg/cm ²)	0,03	0,05
F_{contact} (-)	1	1
F_{optag} (-)	1	1
n (per dag)	1	1
BW (kg lgv)	10	10
$D_{\text{oral sut}}$ (µg/kg lgv/dag)	0,03	0,05
DMEL (µg/kg lgv/dag)	7,7	7,7
RCR (-)	0,004	0,006

Eksponerings- og risikoberegninger for oralt indtag D_{oral}

Eksponeringsberegningerne foretages for følgende legetøjsmaterialer:

- ABS4 og ABS10, hvor der er målt de højeste indholdskoncentrationer af restmonomererne akrylonitril, butadien og styren, og hvor der også er foretaget migrationsanalyser til mavesyre
- PS1 og PS4, hvor der er målt nogle af de højeste indholdskoncentrationer af styren, og hvor der også er foretaget migrationsanalyser til mavesyre
- PVC1-11, hvor der ikke er identificeret et indhold af vinylchlorid over detektionsgrænsen, hvorfor detektionsgrænsen anvendes her som worst-case værdi for indholdet af vinylchlorid
- SBC2, hvor der er målt de højeste indholdskoncentrationer af styren og butadien
- SEBS1-2, hvor der ikke er identificeret et indhold af styren over detektionsgrænsen, hvorfor detektionsgrænsen her anvendes som worst-case værdi for indholdet af styren

De forskellige parametre og værdier, der er anvendt i eksponeringsberegningerne for scenariet, hvor et barn sluger 8 mg legetøjsmateriale hver dag, er angivet i TABEL 44 og TABEL 45 nedenfor. Resultater af det orale indtag D_{oral} er ligeledes angivet, og RCR-værdierne er beregnet.

Det skal bemærkes, at der for de to produkter af hhv. ABS og PS ikke er antaget, at al restmonomer indeholdt i materialerne frigives, men der er i stedet anvendt detektionsgrænsen fra migrationen til mavesyre, idet der ikke blev målt en reel migration over detektionsgrænsen ved disse migrationsanalyser. I disse tilfælde er der således anvendt MG_{prod} , som den mængde stof, der migrerer per g legetøjsmateriale (og for den anvendte varighed ved migrationsanalyserne). Herved fås et mere reelt billede af den mængde restmonomer, der vil blive frigivet i maven, hvis et barn sluger en flig af legetøjsmaterialet. For de andre undersøgte materialer (PVC, SBC og SEBS), hvor der ikke er foretaget migrationsanalyser, er der anvendt de maksimalt målte indholdskoncentrationer for de relevante monomerer. For PVC er det ensbetydende med, at detektionsgrænsen for vinylchlorid er anvendt som det maksimale indhold. For disse andre undersøgte materialer er der således som worst-case antaget, at 100 % af det målte indhold (eller 100 % af detektionsgrænsen) vil migrere ud fra materialet i maven og blive optaget i kroppen. For at illustrere forskellen er resultaterne for ABS- og PS-produkterne angivet som $D_{\text{oral mave}}$, og for PVC1-11, SBC2 og SEBS1-2 er eksponeringen angivet som D_{oral} .

TABEL 44. Eksponerings- og risikoberegning af frigivelse i maven $D_{\text{oral mave}}$ for udvalgte ABS legetøjsmaterialer

Produkt nr. Monomer	ABS4			ABS10		
	Akrylonitril	Butadien	Styren	Akrylonitril	Butadien	Styren
Q_{prod} (g)	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
MG_{prod} ($\mu\text{g/g}$)*	2,0	2,0	3,9	1,8	1,8	3,6
F_{optag} (-)	1	1	1	1	1	1
n (per dag)	1	1	1	1	1	1
BW (kg)	10	10	10	10	10	10
$D_{\text{oral mave}}$ ($\mu\text{g/kg lgv/dag}$)	0,0016	0,0016	0,0031	0,0014	0,0014	0,0029
DMEL ($\mu\text{g/kg lgv/dag}$)	0,0019	0,72	7,7	0,0019	0,72	7,7
RCR (-)	0,84	0,002	0,0004	0,76	0,002	0,0004

* I praksis er det detektionsgrænsen for migrationsanalysen, der er anvendt, da der ikke blev målt en migration af monomererne over detektionsgrænsen.

TABEL 45. Eksponerings- og risikoberegning af frigivelse i maven for $D_{\text{oral mave}}$ for udvalgte PS legetøjsmaterialer

Produkt nr. Monomer	PS1 Styren	PS4 Styren
Q_{prod} (g)	0,008	0,008
MG_{prod} ($\mu\text{g/g}$)*	3,4	3,6
F_{optag} (-)	1	1
n (per dag)	1	1
BW (kg)	10	10
$D_{\text{oral mave}}$ ($\mu\text{g/kg lgv/dag}$)	0,0027	0,0029
DMEL ($\mu\text{g/kg lgv/dag}$)	7,7	7,7
RCR (-)	0,0004	0,0004

* I praksis er det detektionsgrænsen for migrationsanalysen, der er anvendt, da der ikke blev målt en migration af styren over detektionsgrænsen.

TABEL 46. Eksponerings- og risikoberegning af oralt indtag D_{oral} for PVC legetøjsmaterialer

Produkt nr.	PVC1-11*
Monomer	Vinylchlorid
Q_{prod} (g)	0,008
F_{prod} (µg/g)	0,1
F_{optag} (-)	1
n (per dag)	1
BW (kg)	10
D_{oral} (µg/kg lgv/dag)	0,00008
DMEL (µg/kg lgv/dag)	0,0014
RCR (-)	0,06

* Det skal bemærkes, at denne eksponeringsberegning gælder for alle de analyserede produkter af PVC, da der ikke blev identificeret et indhold af vinylchlorid over detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg (0,1 µg/g). Detektionsgrænsen er blevet anvendt som maksimalt antaget indhold.

TABEL 47. Eksponerings- og risikoberegning af oralt indtag D_{oral} for udvalgte SBC og SEBS legetøjsmaterialer

Produkt nr.	SBC2		SEBS1-2*
Monomer	Styren	Butadien	Styren
Q_{prod} (g)	0,008	0,008	0,008
F_{prod} (µg/g)	7,95	0,2	0,2
F_{optag} (-)	1	1	1
n (per dag)	1	1	1
BW (kg)	10	10	10
D_{oral} (µg/kg lgv/dag)	0,0064	0,0002	0,0002
DMEL (µg/kg lgv/dag)	7,7	0,72	7,7
RCR (-)	0,0008	0,0002	0,00002

* Det skal bemærkes, at denne eksponeringsberegning gælder for begge de analyserede produkter af SEBS, da der ikke blev identificeret et indhold af styren over detektionsgrænsen på 0,2 mg/kg (0,2 µg/g). Detektionsgrænsen er blevet anvendt som maksimalt antaget indhold.

Kortlægning og undersøgelse af migration af monomerer i legetøjsmaterialer

Produktionen af plast efterlader restmonomer, hvoraf nogle af disse har sundhedsskadelige effekter. Specielt monomere med genotoksiske carcinogene egenskaber er uønskede i plast- og gummimaterialer i legetøj. Miljøstyrelsen ønsker med denne rapport at få mere viden om migrationen af relevante monomere og de deraf eventuelt følgende skadevirkninger. Efter den indledende kortlægning af anvendte materialer i legetøj, blev 29 forskellige legetøjsprodukter/materialer udvalgt til indholdsanalyse af en eller flere af fire kræftfremkaldende monomerer (vi-nylchlorid, butadien, akrylonitril og styren). Følgende materialer blev undersøgt: ABS, PVC, PS, SEBS og SBC. Indholdet af vinylchlorid i PVC og styren i SEBS samt af butadien og styren i SBC lå under detektionsgrænsen eller på lave niveauer. For ABS blev der identificeret restmonomerer i alle produkter med et gennemsnit på 26,7 mg/kg for akrylonitril, 0,57 mg/kg for butadien og 842 mg/kg for styren. Indholdet af styren i PS var i gennemsnit 351 mg/kg. Der blev foretaget migrationsanalyser under forskellige forhold på to produkter af ABS og to af PS. Ingen migration af monomererne over detektionsgrænserne blev målt i nogen af de undersøgte scenarier. Der blev foretaget eksponerings- og risikoberegninger, hvor det blev antaget, at der forekommer en migration af monomererne, som er identisk med detektionsgrænsen. Disse viste, at der ikke vil være en sundhedsmæssig risiko forbundet med brug af legetøj indeholdende vi-nylchlorid, butadien eller styren. For akrylonitril er detektionsgrænsen ikke lav nok til at kunne udtale sig om en eventuel risiko.



Miljøstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.mst.dk