

# Kortlægning nr. 7, 2002: Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter: Kortlægning af stofafgivelse fra rørperler ved strygning

Af: Jane Pors, René Fuhlendorff  
MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S

## Indholdsfortegnelse

1. Indhold
2. Forord
3. Omfang
  - 3.1 Udvælgelse af produkter
    - 3.1.1 Kendskab til markedet
    - 3.1.2 Valg af produkter til projektet
4. Analysemetoder
  - 4.1 Prøveforberedelse
  - 4.2 Indholdsanalyser
    - 4.2.1 GC/MS screening (ekstraherbare stoffer)
    - 4.2.2 Analyse for metaller (ICP screening)
  - 4.3 Emissionsundersøgelse ved strygning
    - 4.3.1 Analyse for VOC/SVOC
5. Resultater
  - 5.1 Kortlægning
    - 5.1.1 Kontakt til markedet
    - 5.1.2 Valg af produkter
  - 5.2 Analyseresultater
    - 5.2.1 Indholdsanalyseresultater
  - 5.3 Strygetest
  - 5.4 Resultat vurdering
6. Sammenfatning og konklusioner
  - 6.1 Indholdsanalyser
  - 6.2 Strygetest
7. Bilag A: Omregnede emissionsværdier
8. Bilag B: Skema over købte produkter

# 1. Indhold

## 2. Forord

MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S fik i maj 2001 til opgave at udføre et projekt fra Miljøstyrelsen med titlen:

- Kortlægning af stofafgivelse fra rørperler ved stryging

Projektet er en del af en større undersøgelse af forskellige forbrugerprodukter med hovedtitlen:

- Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter

Miljøstyrelsen havde formuleret et projektoplæg (2. april 2001, HT/12), som blev udgangspunktet for indholdet og omfanget af projektet.

Miljøstyrelsen har modtaget mange henvendelser vedrørende eventuel risiko for eksponering af farlige stoffer ved stryging og opvarmning af rørperler.

Miljøstyrelsen ønsker derfor at få belyst, hvilke rørperler der sælges på det danske marked samt efterfølgende, at få testet og analyseret perlerne for at kunne kortlægge en eventuel sundhedsrisiko ved stryging af perleplader.

Produkterne, der indgår i projektet, er anonymiseret i denne rapport.

## 3. Omfang

### 3.1 Udvalgelse af produkter

#### 3.1.1 Kendskab til markedet

Ved en kontakt til brancheorganisationer samt producenter og forhandlere af hobbyartikler i Danmark, er der opnået viden om, hvad der sælges i Danmark af rørperler og perleplader.

Kontakten har dannet baggrund for, hvilke produkter der er inddraget i projektet.

#### 3.1.2 Valg af produkter til projektet

Det var ikke nødvendigt, at foretage en udvælgelse af produkterne, da der kun findes få producenter på det danske marked. Alle produkter er derfor inkluderet i projektet.

Produkterne i projektet bestod af 2 typer rørperler og fire typer af perleplader.

## 4. Analysemetoder

### 4.1 Prøveforberedelse

Alle perler blev pulveriseret ved hjælp af en blender (Turax). Alle perleplader blev skåret/klippet i stykker á ca. 3 x 3 mm.

### 4.2 Indholdsanalyser

#### 4.2.1 GC/MS screening (ekstraherbare stoffer)

Ca. 5 g af produktet udtages og ekstraheres med dichlormethan tilsat interne standarder ved hjælp af Soxhlet ekstraktion i 16 timer. En delprøve af ekstraktet udtages og analyseres direkte ved kombineret gas chromatografi og massespektrometri (GC/MS), ved at scanne over et større masseområde. Indholdet beregnes overfor relevante standarder eller interne standarder.

Analyserne udføres som ægte dobbeltbestemmelser. Detektionsgrænsen er 1-10 mg/kg.

#### 4.2.2 Analyse for metaller (ICP screening)

0,2-0,3 g prøve oplukkes i en blanding af salpetersyre og brintperoxid i mikrobølgeovn, hvorved syreopløselige metaller frigøres. De opløste metaller bestemmes efterfølgende på ICP-spektrofotometer (Inductively Coupled Plasma).

Analyserne udføres som ægte dobbeltbestemmelser.

Detektionsgrænsen er varierende efter metal samt prøve:

Parameter	Perler	Perleplader
Arsen	50 mg/kg	20 mg/kg
Cadmium	2 mg/kg	1 mg/kg
Cobolt	4 mg/kg	1 mg/kg
Chrom	3 mg/kg	1 mg/kg
Copper	8 mg/kg	2 mg/kg
Mangan	5 mg/kg	2 mg/kg
Bly	8 mg/kg	2 mg/kg
Antimon	20 mg/kg	4 mg/kg
Tin	15 mg/kg	4 mg/kg
Zink	8 mg/kg	5 mg/kg

#### 4.3 Emissionsundersøgelse ved strygning

En prøve består af perler på en perleplade eller en tom perleplade. Pladen har en størrelse af 16 x 16 stifter svarende til 8 x 8 cm. Der benyttes et papir beregnet til strygning af perleplader ved alle strygetest. Papiret indgår ligeledes i blindprøven.

En tom eller fuld perleplade stryges med et varmt strygejern, der er indstillet til maksimal varmeafgivelse. Pladen eksponeres i 15 sekunder med et tryk på 3 kg. Strygningen foregår i en lukket beholder med tilførsel af atmosfærisk luft med et flow på 0,2 l/min ± 0,01 l/min. Luften har en fugtighed på 50% ± 5% og en temperatur på 23° C ± 2° C.

Emissionen opsamles på Chromosorb 106 -og Tenax-TA-rør i serie. Der opsamler henholdsvis flygtige og højt kogende forbindelser. Der opsamles i 5 minutter inklusiv eksponeringstiden.

Testen udføres som dobbeltbestemmelse.

##### 4.3.1 Analyse for VOC/SVOC

De eksponerede Chromosorb- og Tenax TA-rør desorberes termisk og analyseres direkte ved kombineret gas chromatografi og massespektrometri (GC/MS), ved at scanne over et større masseområde. Indholdet beregnes overfor relevante standarder eller med specifikke relative respons faktorer.

Detektionsgrænsen er 20 mg/liter luft.

## 5. Resultater

### 5.1 Kortlægning

#### 5.1.1 Kontakt til markedet

Der har været kontakt til:

- Én dansk rørperleproducent
- Fjorten hobby forhandlere engros- og detailhandel
- Seks større supermarkeds kæder
- Én brancheforening

Desuden er der foretaget søgninger på Internettet, for eksempel hjemmesider fra Forbrugerinformation, Öko Test, Consumer Safety, Grøn Information og Chemical Awareness.

#### 5.1.2 Valg af produkter

Kontakten til markedet viste, at der kun sælges to typer rørperler på det danske marked. Perlerne er produceret af to producenter, der begge ligeledes fremstiller perleplader i henholdsvis klar og hvid.

Den ene type rørperler (A) er fremstillet af ethylen vinyl acetat (EVA plast). Den anden type (B) er fremstillet af polyethylen (PE). Alle perleplader er fremstillet af polystyren.

PVC perler har tidligere været solgt i Danmark, men ingen forhandlere kendte til et salg på nuværende tidspunkt. I henhold til flere af forhandlerne har PVC perlerne ikke et tilfredsstillende udseende til salg i Danmark. Endvidere oplyser én forhandler, at PVC perlerne ikke kan smelte sammen med rørperler af f.eks. PE og EVA i en perleplade. Brugen og dermed salget af PVC perler vil dermed være besværliggjort.

Valget af produkter til projektet blev foretaget i samarbejde med Miljøstyrelsen ved Shima Dobel.

I nedenstående tabel er angivet navn, beskrivelse samt producent/leverandør. Et vareskema med yderligere oplysninger er vedlagt som bilag.

Tabel 1. Angivelse af produkter der er inkluderet i projektet.

Beskrivelse	Producent/leverandør
Perler i assorterede farver	Malthe Haaning Plastic A/S
Hvid perleplade	Malthe Haaning Plastic A/S
Gennemsigtig perleplade	Malthe Haaning Plastic A/S
Perler i assorterede farver	innogame a/s
Hvid perleplade	innogame a/s
Gennemsigtig perleplade	innogame a/s

### 5.2 Analyseresultater

#### 5.2.1 Indholdsanalyseresultater

Der er foretaget en ICP-screening for de metaller, der er mest forekommende i produkter forbindelse med stabilisatorer og farve samt en GC/MS-screening for ekstraherbare organiske stoffer på både perler og perleplader. Resultatet af metalanalyserne er angivet i tabel 2 og resultatet af GC/MS screeningen er angivet i tabel 3.

Tabel 2. Analyseresultater af metalindholdet i perler og perleplader. Resultaterne er angivet i mg/kg. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

Produktnavn	A						B					
	1		3		2		4		6		5	
Arsen-As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cadmium – Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cobolt – Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chrom – Cr	35	23	-	-	-	-	49	42	-	-	-	-
Kobber – Cu	24	26	-	-	-	-	15	15	-	-	-	-
Mangan – Mn	-	-	-	-	-	-	43	86	-	-	-	-
Bly – Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Antimon – Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tin – Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zink – Zn	-	-	130	120	71	58	-	-	42	56	-	-

∴ Betyder mindre end detektionsgrænsen

Tabel 3. Analyseresultater på GC/MS-screeningen af perler samt perleplader. Der er beregnet overfor intern standard (C<sub>8</sub> og C<sub>30</sub>). Resultaterne er angivet i mg/kg. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne. Ved angivelse af et stofnavn i parentes efter en samlebetegnelse angiver stofnavnet det mest sikre estimat.

Produktnavn	A						B					
	1		3		2		4		6		5	
Toluen	-	-	-	-	8,8	8,8	-	-	-	-	72	72
Ethylbenzen	-	-	170	190	11	12	-	-	370	208	920	950
Xylen (sum af isomere)*	-	-	-	-	-	-	-	-	260	160	2100	2500
Styren	-	-	1300	1400	920	930	-	-	2300	1300	21000	19000
C <sub>9</sub> -aromat (Methylethylbenzen)	-	-	52	57	-	-	-	-	87	55	400	430
Benzaldehyd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	290	290
C <sub>9</sub> -aromat (Propenylbenzen)*	-	-	3,5	15	-	-	-	-	18	27	130	180
C <sub>9</sub> -aromat (Propylbenzen)	-	-	48	86	-	-	-	-	41	24	420	440

C <sub>9</sub> -aromat (Ethyl-methylbenzen)	-	-	28	50	-	-	-	-	9,4	-	210	230
Cyklisk kulbrinte (Methyl-propylcyclohexan)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21	48
Alifatisk forgrenet kulbrinte (Penta-methylheptan)	80	140	32	37	-	-	260	490	-	-	-	-
C <sub>10</sub> -aromat (Methyl-propylbenzen)	-	-	10	17	-	-	-	-	-	-	78	91
Trimethyl-cyclohexanon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	170	180
Alifatisk forgrenet kulbrinte (Tetramethyloctan)	7,9	14	-	-	-	-	22	43	-	-	-	-
Uidentificeret (beslægtet med propylenbenzen)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	92	106
Butylenbenzen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	92	105
Butansyre,-butylester	-	-	-	-	12	2	-	-	-	-	-	-
Benzen-(propanediyl)bis	-	-	74	68	35	44	-	-	75	53	19	26
Decan (C <sub>10</sub> )	7,6	13	-	-	-	-	19	36	-	-	-	-
Dodecan (C <sub>12</sub> )	8	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tridecan (C <sub>13</sub> )	7,4	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetradecan (C <sub>14</sub> )	14	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentadecan (C <sub>15</sub> )	13	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexadecan (C <sub>16</sub> )	7,5	11	-	-	-	-	3,9	10	-	-	-	-
Heptadecan (C <sub>17</sub> )	4,1	8,6	-	-	-	-	-	-	32	26	-	-
Octadecan (C <sub>18</sub> )	5,9	8,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Henicosan (C <sub>21</sub> )	2,8	6,1	-	-	-	-	6,1	15	-	-	-	-
Hexadecansyre	-	-	7,8	153	6,5	140	-	-	-	-	-	-
Tetradecadien	-	-	-	-	-	-	-	-	40	150	-	160
Octicizer	9,1	31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Dibutylphthalat	14	270	77	40	48	38	7,6	49	49	8,3	54	26
Uidentificeret phthalat (2 x C4-forbindelser)	4,9	13	-	-	27	15	-	-	12	5	37	9
Fedtsyre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	38

-: Betyder mindre end detektionsgrænsen

Tabel 3. , fortsat. Analyseresultater på GC/MS-screeningen af perler samt perleplader. Der er beregnet overfor intern standard (C<sub>8</sub> og C<sub>30</sub>). Resultaterne er angivet i mg/kg. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne. Ved angivelse af et stofnavn i parentes efter en samlebetegnelse angiver stofnavnet det mest sikre estimat.

Produkt navn	A						B					
	1		3		2		4		6		5	
Derivat af styren*	-	-	1100	960	830	790	-	-	1100	1200	89	110
Polymeriseringsprodukt af styren (Cyclobutandiylbisbenzen)*	-	-	3100	3200	1400	1300	-	-	2000	1600	65	54
Polymeriseringsprodukt af styren (dimer af ethylbenzen)	-	-	260	290	430	460	-	-	330	250	140	160
Polymeriseringsprodukt af styren (Tetrahydrophenyl-naphthalen)	-	-	40	66	18	20	-	-	51	37	-	-
Polymeriseringsprodukt af styren*	-	-	47	64	26	29	-	-	25	20	63	51
Aromatisk forbindelse	-	-	4400	4000	5400	5000	-	110	4200	3500	380	350
Aromatisk kulbrinte	-	-	19	25	-	-	-	-	-	-	-	-
Quinolin grundstruktur	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	200	260
Iltholdig kulbrinte*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1500	1400
Kulbrinte*	41	52	55000	53000	8,8	40	2000	4500	5200	8000	26	120
Uidentificeret syre*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1100	930

Aromatisk carboxylsyreester*	-	-	14000	11000	11000	9400	-	-	13000	11000	1400	1300
Mættet kulbrinte	3,3	5,9	-	-	-	-	7,8	17	-	-	-	-
Umættet kulbrinte	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43	60
Uidentificeret*	-	-	25	42	-	-	-	-	-	-	170	260

\*: Værdierne er en sum af flere forbindelser under samme samlebetegnelse.

-.: Betyder mindre end detektionsgrænsen.

### 5.3 Strygetest

I nedenstående tabel er angivet de komponenter, der kunne detekteres ved en opsamling af luften under testen ved strygning af henholdsvis perleplader og perleplader med perler. Ved strygningen af perlerne er de underliggende perleplader ikke eksponeret. De komponenter, der kunne identificeres er angivet ved navn, og resten er angivet som grupper.

Resultatet er angivet som mg stof pr. prøve, som består af 256 perler (16 x 16) eller 256 stifter.

Tabel 4. VOC/SVOC opsamlet på TA- og CS-rør fra strygetest. Resultaterne er angivet i m g stof udviklet pr. prøve. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne. Alle resultater er fratrukket værdien for blindprøven. Sum af individuelle komponenter er regnet med specifik RRF (relativ respons faktor), og "Sum af øvrige" er beregnet som toluen.

Produktnavn	A						B					
	1		3		2		4		6		5	
Propylenglycol	-	-	0,22	-	0,24	-	-	-	-	-	0,19	-
Toluen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,027	-
Xylen	-	-	0,069	0,12	-	-	-	-	-	0,43	0,024	-
Styren	-	-	-	0,56	0,22	0,12	-	-	0,62	0,54	0,72	0,41
Octanal	-	-	0,025	0,029	0,031	0,031	-	-	0,045	-	0,050	0,043
C <sub>9</sub> -aromat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,63	-	-
2-ethylhexanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,57	-	-
Butyl-diglycolacetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,054	-	-
Butylhydroxytoluen (BHT)	-	-	-	-	-	-	0,055	-	-	0,22	-	-
Pentamethylheptan	-	0,082	-	-	-	-	1,200	1,90	-	-	-	-

C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> kulbrinter	0,65	-	-	-	-	-	0,30	0,49	-	-	-	-
Siloxan * (I)	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-	-	-	-
Siloxan * (II)	-	-	-	-	-	0,020	-	-	-	-	-	-
C <sub>8</sub> - carboxylsyre	-	-	0,046	0,034	0,040	0,046	-	-	-	-	-	-
C <sub>13</sub> - kulbrinte	-	0,026	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sum af øvrige	0,56	0,16	0,60	0,19	0,060	0,36	0,35	-	0,56	0,90	0,26	0,35

\*: ikke identificeret

(I-II): Angiver at der er påvist to forskellige siloxaner

-.: Betyder mindre end detektionsgrænsen

Som det ses i tabel 4, viser replikaterne, at der er en stor afvigelse mellem de enkelte dobbeltbestemmelser for de fleste produkter. Resultaterne viser dog, at det kun gælder for nogle af komponenterne. Der er derfor ikke tale om fejltestning, hvorfor de ikke er gentaget.

Værdierne for emissionen ved strygning af perlerne er omregnet til mg/kg prøve. Der er ikke omregnet værdier for eksponeringen af perlepladerne, idet det ikke er muligt udelukkende at afveje de eksponerede stifter. De omregnede værdier er angivet i bilag A.

#### 5.4 Resultat vurdering

Hvis man sammenligner emissionsresultaterne med de stoffer, der er detekteret i GC/MS screeningen, kan de fleste stoffer fra emissionen genfindes i selve produktet. Der er derfor en klar sammenhæng mellem indhold og stoffer afgivet ved opvarmning. For enkelte komponenter optræder der dog forskelle mellem resultaterne af indholdsanalysen og emissionstest. Det skyldes de forskellige betingelser under behandlingen: emissionen indeholder primært de mest flygtige forbindelser fra produkterne, samt de forbindelser der dannes og frigives under opvarmningen ved oxidation og hydrolyse.

Undertiden påvises komponenter i emissionen, der ikke kan påvises i indholdsanalysen som følge af interferens af andre komponenter. Ved emissionen ændres fordelingen i koncentrationen mellem de forskellige komponenter efter deres kemiske/fysiske parametre, primært damptryk og diffusionskoefficient. Denne ændrede fordeling kan i visse tilfælde afsløre tilstedeværelsen af komponenter, der har været tilstede i mindre mængder.

Forskellen mellem replikaterne viser, at det er meget vanskeligt at repetere resultater ved opvarmningstest.

## 6. Sammenfatning og konklusioner

### 6.1 Indholdsanalyser

Screeningen for metaller viste et indhold af henholdsvis chrom og kobber i 1 samt chrom, kobber og mangan i 4. Perlepladerne viste i tre ud af fire tilfælde zink indhold.

Screeningen for de organiske stoffer i prøverne resulterede i en lang række forskellige stoffer. Nogle af stofferne kunne identificeres, og andre er angivet med en gruppe betegnelse. Enkelte stoffer kunne ikke identificeres.

I analysen af perlerne blev der primært påvist alifatiske kulbrinter. Derudover blev der påvist én (A) til to (B) phthalater. Endvidere indeholdt 4 en aromatisk forbindelse, og 1 indeholdt en phosphor organisk alkyl diarylester.

Fælles for alle perlepladerne blev der påvist styren monomere samt forskellige polymeriseringsprodukter af styren og derivater af styren. Der blev endvidere påvist alifatiske og aromatiske kulbrinter samt letflygtige opløsningsmidler og enkelte phthalater.

Værdierne for indholdet af styren monomere i produktet omfatter restmonomere samt sandsynligvis monomere fra nedbrydning af polystyren ved ekstraktionen. Graden af nedbrydning afhænger af stabilisatorerne i produktet og kan ikke angives ud fra det foreliggende materiale.

## **6.2 Strygetest**

Strygetesten blev udført under realistiske betingelser. Begge perletyper afgav ingen letflygtige stoffer men udelukkende semiflygtige kulbrinter.

Perlepladerne afgav derimod flere letflygtige komponenter herunder aromater som toluen, styren og xylen.

## 7. Bilag A: Omregnede emissionsværdier

For emissionsresultaterne i kapitel 5, afsnit 5.3, er værdierne for eksponeringen af perlerne omregnet til mg udviklet stof pr. kg prøve. Resultaterne er vist i nedenstående tabel.

Der er ikke omregnet værdier for eksponeringen af perlepladerne, idet det ikke er muligt udelukkende at afveje de eksponerede stifter.

VOC/SVOC opsamlet på TA- og CS-rør fra strygetest. Resultaterne er angivet i mg stof udviklet pr. kg prøve. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne. Alle resultater er fratrukket værdien for blindprøven. Sum af individuelle komponenter er regnet med specifik RRF (relativ respons faktor), og "Sum af øvrige" er beregnet som toluen.

Komponent	1		4	
Butylhydroxytoluen (BHT)	-	-	0,004	-
Pentamethylheptan	-	0,006	0,078	0,12
C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> kulbrinter	0,045	-	0,020	0,032
C <sub>13</sub> -kulbrinte	-	0,002	-	-
Sum af øvrige	0,039	0,011	0,023	-

-: Betyder mindre end detektionsgrænsen

## 8. Bilag B: Skema over købte produkter

Produktnavn	Produktbeskrivelse	Navn og adresse på forretningen hvor produktet er købt	Navn og adresse på producent og/eller importør	Dato for indkøb
1 perler	Assorterede farver	Bilka, Tilst	Producent: A	20/7-01
2 perleplade	Klar	A	Producent: A	18/8-01
3 perleplade	Hvid	Bilka, Tilst	Producent: A	20/7-01
4 perler	Assorterede farver	Bilka, Tilst	Importør: B	20/7-01
5 perleplade	Klar	B	Importør: B	14/8-01
6 perleplade	Hvid	B	Importør: B	14/8-01