

Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter

Kortlægning nr. 22 2003

Afgivelse af MBT i naturgummi

Jane Pors, cand. scient

René Fuhlendorff, cand. scient

1 Indhold

1	INDHOLD	3
2	FORORD	4
3	KORTLÆGNING	5
3.1	PRODUKTER TIL INDLEDENDE UNDERSØGELSER	5
3.2	UDVÆLGELSE AF PRODUKTER TIL PROJEKTET	5
3.2.1	<i>Bideringe</i>	5
3.2.2	<i>Non-stop bolde</i>	6
3.2.3	<i>Viskelædere</i>	6
3.2.4	<i>Dyr og masker</i>	6
3.2.5	<i>Dykkerudstyr</i>	6
3.2.6	<i>Sportsbind</i>	6
3.3	UDVALGTE PRODUKTER	6
3.4	UNDERSØGELSE AF INDKØBTE PRODUKTER	7
4	ANALYSEMETODER	8
4.1	PRØVEPRÆPARATION	8
4.2	MIGRATION OG ANALYSE AF SIMULANT	8
5	RESULTATER	9
6	SAMMENFATNING OG KONKLUSION	13

2 Forord

Eurofins Danmark A/S fik i maj 2002 til opgave at udføre et projekt fra Miljøstyrelsen med titlen:

- *Afgivelse af MBT i naturgummi*

Miljøstyrelsen havde formuleret et projektoplæg (02/05/02, www.mst.dk/kemi/02050110.htm), som blev udgangspunktet for indholdet og omfanget af projektet.

MBT (2-mercaptobenzothiazol) er en typisk anvendt accelerator i produktionen af naturgummi. MBT kan fremkalde allergiske reaktioner hos mennesker, hvorfor Miljøstyrelsen ønsker at få testet produkter for migrationen af dette stof. Der er tidligere påvist migration af MBT fra narresutter¹. Antioxidanterne BHT og A2246 tilsættes produktet for at øge bestandigheden overfor oxidation og vejr.

Der ønskes ikke indholdsanalyser af naturgummi produkterne, hvorfor der udelukkende udføres migrationstest på produkterne. Migrationstesten udføres i henhold til "Final Draft" prEN 1400-3, April 2002². Simulanterne analyseres for:

- MBT
- MBTS (2-bis-benzothiazole-2,2'-disulfid) – en dimer af MBT der ligeledes kan benyttes som accelerator
- antioxidant BHT (butyleret hydroxytoluen)
- antioxidant A2246 (6,6'-di-t-butyl-2,2'-methylendi-p-cresol)

Projektledere hos Miljøstyrelsen var Frank Jensen og Shima Døbel.

Produkterne, der indgår i projektet, er anonymiseret i denne rapport. Produktreferencerne er angivet i bilag A.

¹ Sutter og sutteflasker – kemi og sundhed. Institut for Fødevarerundersøgelser og Ernæring, Fødevarerdirektoratet. December 1999.

² FINAL DRAFT. prEN 1400-3. Child use and care articles – Soothers for babies and young children – Part 3: Chemical requirements and tests. April 2002.

3 Kortlægning

Naturgummi kan produceres naturligt baseret på latex fra træet *Hevea brasiliensis*, men kan også produceres syntetisk baseret på det kemiske stof cis-1,4-polyisopren. I projektet skelnes ikke mellem naturligt og syntetisk fremstillet naturgummi.

3.1 PRODUKTER TIL INDLEDENDE UNDERSØGELSER

Ved markedsundersøgelsen blev indledningsvis følgende produktgrupper udvalgt til nærmere undersøgelse:

- Balloner
- Bideringe
- Hoppebolde (non-stop bolde)
- Viskelæder
- Bløde dyr (f.eks. edderkopper, skeletter)
- Bløde ansigtsmasker
- Rengøringshandsker
- Erotisk legetøj (dildoer og latextøj)
- Våd- og tørdragter
- Dykkermasker
- Snorkler
- Svømmefødder
- Elastikbind (sportsudstyr)

Ud over ovennævnte produktgrupper blev der søgt bredt på Internettet for at undersøge, om der kunne være andre relevante produkter, at inddrage i undersøgelsen. Der har generelt været fokus på produkter til børn samt produkter, som er i længerevarende kontakt med huden dvs. hvor eksponeringen er relativ stor.

Narresutter og sutter til sutteflasker er undersøgt i et tidligere projekt. Kondomer hører lovgivningsmæssigt under medicinsk udstyr, som administreres af Lægemiddelstyrelsen, og indgår derfor ikke i Miljøstyrelsens projekt.

3.2 UDVÆLGELSE AF PRODUKTER TIL PROJEKTET

De produkter, der alle består af naturgummi/latex og samtidig er meget anvendte/udbredte, blev i samarbejde med Miljøstyrelsen udvalgt til det videre forløb. Det er produkterne balloner, rengøringshandsker og erotisk legetøj.

3.2.1 Bideringe

Ved kontakt til forhandlere/leverandører af bideringe kunne det konstateres, at der er ét dominerende mærke på markedet. Det blev oplyst, at disse bideringe ikke indeholder naturgummi. Bideringe blev derfor ikke udvalgt til projektet.

3.2.2 Non-stop bolde

Forhandlere/leverandører af non-stop bolde oplyste, at de indeholder naturgummi. Nogle bolde er af "naturligt" naturgummi, mens andre er af syntetisk naturgummi. I henhold til oplysninger fra én af leverandørerne er bolde af syntetisk naturgummi typisk dem, som er gennemsigtige med motiver eller glimmer. Non-stop boldene blev valgt som et produkt til videre undersøgelse.

3.2.3 Viskelædere

Nogle af de indkøbte viskelædere blev oplyst af leverandøren til at være fremstillet af PVC. Disse blev ikke inkluderet i undersøgelsen. Til trods for at det ikke har været muligt at få oplyst materialet for de øvrige indkøbte viskelædere, er denne produktgruppe blevet udvalgt til videre undersøgelse pga. den store eksponering til børn. Der er valgt én type viskelæder, som appellerer særligt til børn pga. figurer og farver, én klar type med et motiv "indeni", indikerende at det kunne være naturgummi samt viskelæder for enden af blyanter, da brugere ofte bider i enden af blyanter.

3.2.4 Dyr og masker

Bløde dyr og bløde ansigtsmasker sælges kun i meget begrænset omfang. Kontakt til forhandlere og søgninger på Internettet viste, at bløde dyr i latex kun findes i meget begrænset omfang. Ansigtsmaskerne findes til voksne (karneval og lignende), men en forhandler vurderer, at der kun sælges 1.000-2.000 årligt. Ansigtsmasker til børn sælges i begrænset omfang, og de sælges overvejende til fastelavn. Det blev derfor valgt udelukkende, at medtage en enkelt ansigtsmaske i det videre forløb.

3.2.5 Dykkerudstyr

Efter grundig søgning på Internettet, samt kontakt til forhandlere af dykkerudstyr kunne følgende konstateres: snorkler og masker er af silikone, mens dragterne overvejende er af neopren. Der findes dog nogle tørdragter, hvor man kan vælge hætter af naturgummi. Svømmefødder er typisk enten en blanding af naturgummi og "hi-tech" polymer eller kun "hi-tech" polymer. Det blev i samråd med Miljøstyrelsen vurderet, at eksponeringen for naturgummi i forbindelse med dykning er meget minimal, og dykkerudstyr blev derfor ikke medtaget i det videre forløb.

3.2.6 Sportsbind

Den overvejende del af de sportsbind, der sælges, er af neopren. Der findes 2 dominerende mærker af elastikbind. Det ene mærke indeholder ikke naturgummi, mens det andet mærke indeholder naturgummi opspundet i polyester. Produktgruppen blev udvalgt til projektet.

3.3 UDVALGTE PRODUKTER

Ved søgninger på Internettet kunne det konstateres, at der ikke umiddelbart er andre produkttyper, som skal inddrages i undersøgelsen.

Følgende produkter blev således udvalgt:

- balloner (to typer)
- hoppebolde (non-stop bolde) (tre typer)
- viskelædere (tre typer)
- ansigtsmaske (en type)
- rengøringshandsker (tre typer)
- erotisk legetøj (to typer dildoer og to typer af latextøj)
- elastikbind (en type)

3.4 UNDERSØGELSE AF INDKØBTE PRODUKTER

Produkterne blev indkøbt, og der blev taget kontakt til forhandlere/importører med henblik på at få afklaret spørgsmål om deres produkter.

Forhandlere/importører blev spurgt om navn/adresse på producent, antal produkter solgt årligt i Danmark, antal produkter solgt af evt. lignende produkttyper, om produktet består af syntetisk eller naturligt naturgummi samt om oplysninger om markedsandele.

Forhandlere/importører kunne generelt ikke oplyse, om produkterne var af naturligt eller syntetisk naturgummi, ligesom de fleste havde svært ved at oplyse markedsandele for produkterne. Enkelte ønskede ikke at svare.

Generelt produceres produkter af naturgummi i Østen. Der er dog nogle undtagelser, ligesom der for enkelte produkter ikke er modtaget oplysninger om producent. Én af de valgte ballontyper produceres i Mexico, og elastikbindet er dansk produceret. For de erotiske produkter er der dels valgt produkter produceret i Østen dels dansk producerede produkter.

For den ene type balloner blev det oplyst, at der blev solgt ca. 350.000 poser årligt i Danmark, og det blev vurderet, at dette svarede til ca. 2% af markedet. Det blev samtidig oplyst, at salget var faldende.

Det er ikke muligt at komme med en vurdering af det samlede marked for hoppebolde, men en forhandler sælger mere end 100.000 bolde. Markedsandelen er ikke kendt.

Markedet for viskelædere er heller ikke kendt, men på baggrund af de data, vi har fået oplyst, sælges der ca. 100.000 viskelædere om året. Man skal dog være opmærksom på, at en del af disse kan være fremstillet af PVC.

Der sælges langt overvejende sportsbind af neopren, så ud af det samlede salg af sportsbind udgør bind indeholdende naturgummi en lille del. Det er ikke muligt at sige hvor meget.

Det samlede salgstal af masker af latex vurderes til at være omkring 10.000 masker årligt.

På baggrund af oplysninger fra forhandlere/importører af gummihandsker vurderes det samlede marked at være på mere end 1 million solgte par handsker. Det vurderes af en forhandler, at markedet er stigende.

Det er ikke muligt at sige noget om markedet for erotisk legetøj, men søges der på Internettet fremgår det tydeligt, at der er mange udbydere. De to forhandlere, der er indkøbt dildoer hos, vurderer deres samlede salg til ca. 15.000 stk. årligt, mens deres salg af latextøj er på ca. 3000 stk. årligt.

4 Analysemetoder

4.1 PRØVEPRÆPARATION

Alle prøver er skåret/klippet til en størrelse, hvor den samlede overflade er præcis 1 dm^2 . For de større produkter består prøven af ét stykke, hvorimod de for de mindre produkter består af flere stykker.

Som en afvigelse fra standarden er det i overensstemmelse med Miljøstyrelsen besluttet ikke at koge prøverne før migrationen, idet de prøver der indgår i dette projekt ikke er beregnet til kogning før brug.

4.2 MIGRATION OG ANALYSE AF SIMULANT

Som simulat benyttes kunstig sved og kunstig spyt. Sved benyttes til produkterne: sportsbind, handsker, dildo'er, latextøj og maske. Spyt benyttes til produkterne: balloner, hoppebolde og viskelædere. Valget af simulat er aftalt med Miljøstyrelsen

De 1 dm^2 store prøvestykker tilsættes henholdsvis syntetisk spyt og syntetisk sved i en mængde svarende til 2 ml pr. 1 cm^2 , således at prøverne er fuldt dækkede.

Prøverne inkuberes herefter ved 40°C i 24 timer. Migrationstesten udføres i ægte dobbeltbestemmelse.

Efter endt inkubation ekstraheres simulanten med dichlormethan, tørres over vandfrit natrium sulfat og afdampes til tørhed. Der genopløses i acetonitril, hvorefter ekstraktet analyseres ved højtryksvæske chromatografi (HPLC). Ekstraktet analyseres for indhold af MBT, MBTS, BHT og A2246.

5 Resultater

Resultatet af migrations testene er angivet i tabellen. Detektionsgrænserne for de enkelte komponenter er:

MBT: 2 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$

BHT: 20 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$

A2246: 6 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$

MBT (2-mercaptobenzothiazol), der er en thiol, kan omdannes til disulfidet MBTS (benzothiazol disulfid) ved oxidation. Omvendt er disulfid bindingen i MBTS svag og kan dermed let reduceres til den tilsvarende thiol (MBT).

MBT kan endvidere danne den tilsvarende benzothiazol (BTH; ikke at forveksle med BHT) ved hydrolyse i sur vandig opløsning.

MBTS, MBT og BTH kan dannes fra andre benzothiazol-baserede thiazoler, der ligeledes bruges som acceleratore. Eksempler herpå er zinc 2-mercaptobenzothiazol (ZMBT) og natrium 2-mercaptobenzothiazol (NaMBT).

Eftersom redoxforholdene og stabilitetsforholdene ikke er tilstrækkeligt fastlagte i de anvendte simulanter, er det ikke muligt at kvantificere MBTS. En påvisning af stoffet er derfor angivet med x i tabellen. Af samme grund er der ikke angivet en detektionsgrænse for stoffet.

Pga. muligheden for omdannelsen af MBT til MBTS og til BTH kan resultatet for migrationen af MBT være underestimeret. Genfindingen af MBT var lav (50-70% på svedprøver, der blev ikke påvist MBT i spytprøver). Det samme forhold var gældende for A2246, idet genfindingen her var på 30-40% for svedprøver. Ingen af resultaterne i tabellen er korrigeret for de lave genfindinger. For den anvendte CEN-metode er tilsvarende lave genfindinger for stofferne tidligere publiceret (se fodnote 1).

TABEL 1. RESULTATER FOR ANALYSER AF SIMULANTERNE FRA MIGRATIONS TESTENE. UNDER TALLET FOR PRØVEN ER ANGIVET DEN BENYTTET SIMULANT. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I $\mu\text{G}/\text{DM}^2$.

	1		2		3		4		5	
	Ballon		Ballon		Non-stop bold		Non-stop bold		Non-stop bold	
	Spyt		Spyt		Spyt		Spyt		Spyt	
2-Mercaptobenzothiazol (MBT)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-bis-benzothiazole-2,2'-disulfid (MBTS)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butyleret hydroxytoluen (BHT)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6,6'-di-t-butyl-2,2'-methylendi-p-cresol (A2246)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

-: betyder mindre end detektionsgrænsen

TABEL 1 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER AF SIMULANTERNE FRA MIGRATIONS TESTENE. UNDER TALLET FOR PRØVEN ER ANGIVET DEN BENYTTETE SIMULANT. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I $\mu\text{G}/\text{DM}^2$.

	6		7		8		9		10	
	Viskelæder		Viskelæder		Viskelæder		Sportsbind		Maske	
	Spyt		Spyt		Spyt		Sved		Sved	
2-Mercaptobenzothiazol (MBT)	-	-	-	-	-	-	430	490	-	-
2-bis-benzothiazole-2,2'-disulfid (MBTS)	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-
Butyleret hydroxytoluen (BHT)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6,6'-di-t-butyl-2,2'-methylendi-p-cresol (A2246)	-	-	-	-	-	-	13	16	-	-

∴ betyder mindre end detektionsgrænsen

TABEL 1 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER AF SIMULANTERNE FRA MIGRATIONS TESTENE. UNDER TALLET FOR PRØVEN ER ANGIVET DEN BENYTTETE SIMULANT. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I $\mu\text{G}/\text{DM}^2$.

	11		12		13		14		15	
	Handsker		Handsker		Handsker		Dildo		Beklædning	
	Sved		Sved		Sved		Sved		Sved	
2-Mercaptobenzothiazol (MBT)	-	-	-	-	170	140	-	-	-	-
2-bis-benzothiazole-2,2'-disulfid (MBTS)	-	-	-	-	x	x	-	-	-	-
Butyleret hydroxytoluen (BHT)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6,6'-di-t-butyl-2,2'-methylendi-p-cresol (A2246)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

∴ betyder mindre end detektionsgrænsen

TABEL 1 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER AF SIMULANTERNE FRA MIGRATIONS TESTENE. UNDER TALLET FOR PRØVEN ER ANGIVET DEN BENYTTETE SIMULANT. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I $\mu\text{G}/\text{DM}^2$.

	16		17	
	Dildo		Beklædning	
	Sved		Sved	
2-Mercaptobenzothiazol (MBT)	-	-	-	-
2-bis-benzothiazole-2,2'-disulfid (MBTS)	-	-	-	-
Butyleret hydroxytoluen (BHT)	-	-	-	-
6,6'-di-t-butyl-2,2'-methylendi-p-cresol (A2246)	-	-	-	-

∴ betyder mindre end detektionsgrænsen

6 Sammenfatning og konklusion

Der er foretaget migrationstest på naturgummi produkter i henhold til "Final Draft" prEN 1400-3, April 2002, hvor simulanterne er analyseret for MBT, MBTS og antioxidanterne BHT og A2246.

Der er påvist forekomst af henholdsvis MBT og MBTS i én prøve af rengøringshandsker og forekomst af MBT, MBTS og A2246 i prøven af sportsbind. For de øvrige prøver kunne der ikke påvises en migration af de undersøgte stoffer. De to prøver med positivt resultat for MBT er begge testet med sved som simulant. Da det kunstige sved er surt (pH = 3) svarer det til forventningen, idet MBT er mere opløselig i syre end i vand.

Niveauet for migrationen varierer. For rengøringshandskerne blev der i simulanten påvist $160 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ (gns.) MBT, og MBTS blev påvist kvalitativt. For sportsbindet blev der påvist $460 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ (gns.) MBT i simulanten, MBTS blev påvist kvalitativt og niveauet for A2246 var $15 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ (gns.). BHT kunne ikke påvises i nogen af prøverne.

Når værdierne for migrationen af MBT omregnes til mg/kg, kan resultatet sammenlignes med de værdier, der blev fundet for narresutter (se fodnote 1). Der er dog benyttet forskellige simulanter i de to undersøgelser, idet der er brugt vand og 3% eddikesyre i undersøgelsen af sutter. Der kan dog foretages en grov sammenligning, idet alle simulanter er vandige, og to simulanter er sure (eddikesyre og sved). For rengøringshandsker var værdien $80 \text{ mg}/\text{kg}$ (gns.), og for sportsbindet var værdien $120 \text{ mg}/\text{kg}$ (gns.). For narresutter blev der påvist migration af MBT til vand og 3% eddikesyre fra 0,16 til $11 \text{ mg}/\text{kg}$, dvs. migrationen af MBT for henholdsvis handsker og sportsbind var op til 1000 gange større.

De kvantitative angivelser kan være underestimerede som følge af generelt lave genfindinger ved metoden og muligheden for omdannelser mellem MBT og MBTS.