

Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter

nr. 25, 2003

Kortlægning og afgivelse af organiske tinforbindinger i rulle madrasser, topmadrasser og baby/børnedyner

Jane Pors, cand. scient

René Fuhlendorff, cand. scient

1 Indhold

1	INDHOLD	3
2	FORORD	4
3	OMFANG	5
4	KORTLÆGNING	6
4.1	KORTLÆGNING AF MARKEDET FOR TOPMADRASSER OG BABY/BØRNEDYNER.	6
4.2	TOPMADRASSER	6
4.3	BABY/BØRNEDYNER	6
5	ANALYSEMETODER	7
5.1	PRØVEPRÆPARATION FOR HELE PRODUKTET	7
5.2	PRØVEPRÆPARATION FOR LAGDELING AF PRODUKTET	7
5.3	ORGANISKE TINFORBINDELSER	7
5.4	MIGRATIONSTEST	8
6	ANALYSERESULTATER	9
6.1	ORGANISKE TINFORBINDELSER	9
6.2	LAGDELING AF PRODUKTER	11
6.3	MIGRATIONSTEST	15
7	SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	16
7.1	INDHOLDSANALYSER	16
7.2	LAGDELING AF PRODUKTERNE	16
7.3	MIGRATIONSTEST	16

2 Forord

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

- *Kortlægning og afgivelse af organiske tinforbindelser i rulle madrasser, topmadrasser og baby/børnedyner*

Miljøstyrelsen havde formuleret et projekt oplæg (02/05/02, www.mst.dk/kemi/02050112.htm), som blev udgangspunktet for indholdet og omfanget af projektet.

Nærværende projekt er en opfølgning af et tidligere projekt (udført i 2001 af anden underleverandør end Eurofins Danmark A/S), hvor Miljøstyrelsen har fået indkøbt og analyseret rulle madrasser og topmadrasser for total tin, total antimon, permethrin og triclosan. Da der blev påvist større mængder af total tin i visse af produkterne, ønskede Miljøstyrelsen med dette nye projekt at få undersøgt, hvorvidt der kunne påvises forekomster af organiske tinforbindelser i henholdsvis rulle madrasser, topmadrasser og baby/børnedyner.

Organisk tin er mistænkt for at give langtidseffekter på immunforsvaret. Tributyltin er desuden kendt for at have hormonforstyrrende effekter på organismer i det marine miljø. Andre forbindelser er mistænkt for at have samme effekt. Derfor er organiske tinforbindelser uønskede i forbrugerprodukter.

Projektledere hos Miljøstyrelsen var Anette Ejersted og Shima Dobel.

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

3 Omfang

I alt 17 produkter er inddraget i undersøgelsen bestående af rulle madrasser, topmadrasser og syntetiske baby/børnedyner.

Rulle madrasser er defineret som en tynd, vaskbar skånemadrass, og topmadrasser er defineret som en tykkere madrass med en kerne af PUR(polyurethan)-skum, latex eller lignende.

Efter aftale med Miljøstyrelsen er projektet inddelt i følgende faser:

1. Indholdsanalyser af alle produkter
2. Lagdeling af produkter med påvist indhold og produkter med forhøjet detektionsgrænse pga. interferens
3. Migration til syntetisk sved for produkter med påvist indhold

4 Kortlægning

4.1 Kortlægning af markedet for topmadrasser og baby/børnedyner

I et tidligere projekt (se Forord) blev der påvist størst indhold af total tin i topmadrasser (120-180 mg/m³ for topmadrasser mod 12 mg/m³ som det højst påviste for rulle madrasser). Derfor er der i dette projekt udelukkende fokuseret på topmadrasser og baby/børnedyner af syntetisk materiale mht. kortlægning og inddragelse af nye produkter. De oprindelige prøver (rulle madrasser og topmadrasser) er bibeholdt som produkter i projektet med undtagelse af et enkelt produkt, som er udgået.

4.2 Topmadrasser

For at få et overblik over markedet af topmadrasser blev følgende salgskæder og madras producenter kontaktet:

Idé Møbler
Dunlopillo
IKEA
ILVA
BIVA
Jysk
VM Madrasfabrik
Getama

Ifølge oplysninger fra de ovennævnte kontakter dækker disse salgskæder og madrasproducenter det meste af det danske marked. Alle topmadrasser er fremstillet i Danmark eller Sverige. Kontakterne gav ingen oplysninger om madrasser importeret fra udlandet udover Sverige.

Ud fra kontakternes oplysninger om produktion og salg, er der udvalgt syv produkter i samarbejde med Miljøstyrelsen. De syv produkter repræsenterer så vidt det er oplyst: de mest solgte madrasser, forskellige producenter og forskellige materialer.

Produkterne fra det tidligere projekt er ligeledes inddraget i undersøgelsen.

4.3 Baby/børnedyner

For at undersøge markedet for baby- og børnedyner af syntetisk materiale blev der taget kontakt til:

BabySam
Baby-Vest
Baby Dan
Jysk

I henhold til information fra ovenstående kæder, sælger baby- og børnedyner af syntetisk materiale minimalt i henhold til dundyner. Dynyner af syntetisk materiale sælges især ved forekomst af allergi. Kontakterne gav ingen oplysninger om dynyner importeret fra udlandet udover Norge og Litauen.

I samarbejde med Miljøstyrelsen er der udvalgt to babydynyner til projektet.

5 Analysemetoder

5.1 Prøvepræparation for hele produktet

Fra hvert produkt er der udkåret 6 delprøver af 12 x 12 cm jævnt fordelt over hele madrassen eller madrassykket. De tre af delprøverne er efterfølgende puljet til én prøve og de tre resterende blev puljet til dobbeltbestemmelsen. Den enkelte prøve vil dermed repræsentere hele produktet.

Delprøverne består af alle produktets lag dvs. både kerne, fyld og bolster. Før analyse er delprøverne klippet op i små stykker af 2-3 mm.

5.2 Prøvepræparation for lagdeling af produktet

Fra hvert produkt er der benyttet minimum 2 delprøver af 12 x 12 cm jævnt fordelt over hele madrassen eller madrassykke. Produkterne blev delt i tre lag svarende til et bolsterlag (tekstil), et fyldlag af typisk pladevat og en kerne af PUR skum eller latex. De enkelte lag er beskrevet under resultatafsnittet.

Før analyse er delprøverne klippet op i små stykker af 2-3 mm.

5.3 Organiske tinforbindelser

En delprøve med kendt vægt og areal udtages og ekstraheres med eddikesyre i methanol. Ekstraktet udrystes i vandigt medie og derivatiseres ved en ekstraktiv derivatisering med natriumtetraethylborat og pentan. Den organiske fase tilsættes isooktan, opkoncentreres og analyseres ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS) ved selektiv ion monitoring af de pågældende stoffer. Indholdet beregnes overfor relevante standarder.

Analysen udføres i dobbeltbestemmelse. Detektionsgrænsen afhænger af den enkelte komponent og er angivet nedenfor. Enheden er µg organotin kation/kg.

Komponent	Detektionsgrænse
Monobutyltin (MBT)	5
Dibutyltin (DBT)	5
Tributyltin (TBT)	2
Tetrabutyltin	10
Monooctyltin	10
Diocetyl tin	10
Tricyclohexyltin	10
Triphenyltin	10

5.4 Migrationstest

Som simulant anvendes kunstig sved bestående af:

4,5 g	Natrium chlorid
0,3 g	Kalium chlorid
0,3 g	Natrium sulfat
0,4 g	Ammonium chlorid
3,0 g	Mælkesyre
0,2 g	Urea
1000 ml	Destilleret vand

Prøven til migrationstest bestod af to delprøver udtaget to forskellige steder på madrassen, så den svarede bedst muligt til indholdsanalyserne. Prøven repræsenterede en madras overflade på i alt 1 dm^2 dvs. den samlede overflade af prøven udgjorde $2 \times 1 \text{ dm}^2$ plus tykkelsen af madrassen. Prøven tilsættes simulanten, så prøven er totalt dækket og ikke sammentrykket.

Inkubationen sker ved 40°C i 48 timer, hvorefter simulanten analyseres for organiske tinforbindelser.

Migrationstesten er udført i dobbeltbestemmelse.

6 Analyseresultater

6.1 Organiske tinforbindelser

Nedenfor følger resultaterne for de organiske tinforbindelser, der kunne ekstraheres ud af produkterne. Detektionsgrænserne er angivet i tabellen.

For enkelte prøver er der tale om en forhøjelse af metodens detektionsgrænse for samtlige undersøgte stoffer, fordi der er konstateret en lav genfinding af den interne standard. Den lave genfinding kan typisk være forårsaget af problemer med enten derivatisering eller ekstraktion fra en vandig væskefase (f.eks. emulgering som følge af prøve matricens egenskaber). Da den interne standard simulerer de undersøgte stoffers opførsel undervejs i analyseproceduren, vil en lav genfinding af den interne standard afspejle en tilsvarende lav genfinding af de undersøgte stoffer i den konkrete prøve. Dette giver anledning til en generel lavere følsomhed af metoden og dermed en forhøjelse af detektionsgrænsen.

For enkelte andre prøver kan der være tale om forhøjelse af metodens detektionsgrænse for kun én eller et par af de undersøgte stoffer. I de tilfælde er årsagen, at andre indholdsstoffer i prøven generer (interfererer med) den kromatografiske analyse og forhindrer detektion af evt. indhold i nærheden af metodens normale lave detektionsgrænse.

Tabel 1. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindelser i rulle madrasser, topmadrasser og babydyner. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i µg/kg.

	D.G.	1		2		3		4		5	
Monobutyltin (MBT)	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibutyltin (DBT)	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tributyltin (TBT)	2	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3
Tetrabutyltin	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monooctyltin	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dioctyltin	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triphenyltin	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

-: betyder mindre end detektionsgrænsen

D.G.: angiver detektionsgrænsen

Tabel 1 fortsat. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindinger i rulle madrasser, top madrasser og babydyner. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i µg/kg.

	D.G.	6		7		8		9		10	
Monobutyltin (MBT)	5	-	-	-	-	-	-	< 20*	< 20*	< 10*	< 10*
Dibutyltin (DBT)	5	-	-	-	-	-	-	< 20*	< 20*	< 10*	< 10*
Tributyltin (TBT)	2	-	-	15	19	-	-	< 10*	< 10*	< 5*	< 5*
Tetrabutyltin	10	-	-	-	-	-	-	< 50*	< 50*	< 20*	< 20*
Monooctyltin	10	-	-	-	-	-	-	< 50*	< 50*	< 20*	< 20*
Diocetyl tin	10	-	-	-	-	-	-	< 50*	< 50*	< 20*	< 20*
Tricyclohexyltin	10	-	-	-	-	-	-	< 50*	< 50*	< 20*	< 20*
Triphenyltin	10	-	-	-	-	-	-	< 50*	< 50*	< 20*	< 20*

-: betyder mindre end detektionsgrænsen

D.G.: angiver detektionsgrænsen

* betyder højere detektionsgrænse pga. interferens fra prøven.

Tabel 1 fortsat. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindinger i rulle madrasser, top madrasser og babydyner. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i µg/kg.

	D.G.	11		12		13		14		15	
Monobutyltin (MBT)	5	-	-	< 10*	< 10*	-	-	5	5	-	-
Dibutyltin (DBT)	5	-	-	< 10*	< 10*	-	-	-	-	-	-
Tributyltin (TBT)	2	-	-	< 5*	< 5*	-	-	-	-	-	-
Tetrabutyltin	10	-	-	< 20*	< 20*	-	-	-	-	-	-
Monooctyltin	10	-	-	< 20*	< 20*	-	-	-	-	-	-
Diocetyl tin	10	-	-	< 20*	< 20*	-	-	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	10	-	-	< 20*	< 20*	-	-	-	-	-	-
Triphenyltin	10	-	-	< 20*	< 20*	-	-	-	-	-	-

-: betyder mindre end detektionsgrænsen

D.G.: angiver detektionsgrænsen

* betyder højere detektionsgrænse pga. interferens fra prøven.

Tabel 1 fortsat. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindelser i rulle madrasser, top madrasser og babydyner. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i µg/kg.

	D.G.	16		17	
Monobutyltin (MBT)	5	-	-	-	-
Dibutyltin (DBT)	5	-	-	-	-
Tributyltin (TBT)	2	-	-	-	-
Tetrabutyltin	10	-	-	-	-
Monooctyltin	10	-	-	-	-
Diocetyl tin	10	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	10	-	-	-	-
Triphenyltin	10	-	-	-	-

-: betyder mindre end detektionsgrænsen
D.G.: angiver detektionsgrænsen
* betyder højere detektionsgrænse pga. interferens fra prøven.

6.2 Lagdeling af produkter

Miljøstyrelsen ønskede at lagdele de produkter, hvor der blev påvist et indhold af én eller flere organiske tinforbindelser for at bestemme, hvorvidt forbindelserne var tilstede i alle lag eller udelukkende stammede fra ét lag. Endvidere ønskede Miljøstyrelsen at få inkluderet de produkter, der havde forhøjet detektionsgrænse pga. interferens. Produkter med påvist indhold var 5, 7 og 14, og produkter med forhøjet detektionsgrænse var 9, 10 og 12.

Nedenfor følger resultaterne for de organiske tinforbindelser, der kunne ekstraheres ud af de enkelte lag i produkterne. Detektionsgrænserne er angivet i tabellen.

Tabel 2. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindelser i de enkelte lag fra udvalgte produkter. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i µg/kg.

	D.G.	5					
		Bolster		Filtlag		Varmelag	
Monobutyltin (MBT)	5	-	-	-	-	6	6
Dibutyltin (DBT)	5	-	-	-	-	-	-
Tributyltin (TBT)	2	-	-	2	2	-	-
Tetrabutyltin	10	-	-	-	-	< 50*	< 50*
Monooctyltin	10	-	-	-	-	-	-
Diocetyl tin	10	-	-	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	10	-	-	-	-	< 50*	< 50*
Triphenyltin	10	-	-	-	-	-	-

-: betyder mindre end detektionsgrænsen
D.G.: angiver detektionsgrænsen
* betyder højere detektionsgrænse pga. interferens fra prøven.

Tabel 2 fortsat. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindelser i de enkelte lag fra udvalgte produkter. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i µg/kg.

	D.G.	7					
		Bolster		Filtlag		Kerne	
Monobutyltin (MBT)	5	< 10*	< 10*	13	12	-	-
Dibutyltin (DBT)	5	< 10*	< 10*	5	5	5	7
Tributyltin (TBT)	2	< 5*	< 5*	45	29	9	11
Tetrabutyltin	10	< 20*	< 20*	-	-	-	-
Monooctyltin	10	< 20*	< 20*	-	-	-	-
Diocetyltn	10	< 20*	< 20*	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	10	< 20*	< 20*	-	-	-	-
Triphenyltin	10	< 20*	< 20*	-	-	-	-

-: betyder mindre end detektionsgrænsen

D.G.: angiver detektionsgrænsen

* betyder højere detektionsgrænse pga. interferens fra prøven.

Tabel 2 fortsat. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindelser i de enkelte lag fra udvalgte produkter. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i µg/kg.

	D.G.	9					
		Bolster		Filtlag		Kerne	
Monobutyltin (MBT)	5	7	5	-	-	-	-
Dibutyltin (DBT)	5	-	-	-	-	-	-
Tributyltin (TBT)	2	-	-	-	-	-	-
Tetrabutyltin	10	-	-	-	-	-	-
Monooctyltin	10	-	-	-	-	-	-
Diocetyltn	10	-	-	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	10	-	-	-	-	-	-
Triphenyltin	10	-	-	-	-	-	-

-: betyder mindre end detektionsgrænsen

D.G.: angiver detektionsgrænsen

Tabel 2 fortsat. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindelser i de enkelte lag fra udvalgte produkter. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i µg/kg.

	D.G.	10					
		Bolster		Filtlag		Kerne	
Monobutyltin (MBT)	5	-	-	-	-	< 20*	< 20*
Dibutyltin (DBT)	5	-	-	-	-	< 20*	< 20*
Tributyltin (TBT)	2	2	2	-	-	< 10*	< 10*
Tetrabutyltin	10	-	-	-	-	< 40*	< 40*
Monooctyltin	10	-	-	-	-	< 40*	< 40*
Diocetyltn	10	-	-	-	-	< 40*	< 40*
Tricyclohexyltin	10	-	-	-	-	< 40*	< 40*
Triphenyltin	10	-	-	-	-	< 40*	< 40*

-: betyder mindre end detektionsgrænsen
D.G.: angiver detektionsgrænsen

Tabel 2 fortsat. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindelser i de enkelte lag fra udvalgte produkter. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i µg/kg.

	D.G.	12					
		Bolster		Filtlag		Kerne	
Monobutyltin (MBT)	5	-	-	-	-	-	-
Dibutyltin (DBT)	5	-	-	-	-	14	15
Tributyltin (TBT)	2	-	-	-	-	-	-
Tetrabutyltin	10	-	-	-	-	< 50*	< 50*
Monooctyltin	10	-	-	-	-	-	-
Diocetyltn	10	-	-	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	10	-	-	-	-	< 50*	< 50*
Triphenyltin	10	-	-	-	-	-	-

-: betyder mindre end detektionsgrænsen
D.G.: angiver detektionsgrænsen

Tabel 2 fortsat. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindelser i de enkelte lag fra udvalgte produkter. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i $\mu\text{g}/\text{kg}$.

	D.G.	14					
		Bolster		Filtlag		Kerne	
Monobutyltin (MBT)	5	-	-	12	18	-	-
Dibutyltin (DBT)	5	-	-	-	-	-	-
Tributyltin (TBT)	2	-	-	-	-	-	-
Tetrabutyltin	10	-	-	-	-	-	-
Monooctyltin	10	-	-	-	-	-	-
Diocetyltn	10	-	-	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	10	-	-	-	-	-	-
Triphenyltin	10	-	-	-	-	-	-

-: betyder mindre end detektionsgrænsen
D.G.: angiver detektionsgrænsen

For prøverne med forhøjet detektionsgrænse (9, 10 og 12) kunne interferensen konkretiseres til et enkelt lag (kernen i prøve 10) eller begrænses til enkelte komponenter i et enkelt lag (tetrabutyltin og tricyclohexyltin i kernen i prøve 12). For alle tre prøver (9, 10 og 12) gælder det, at lagdelingen sænkede detektionsgrænsen, hvor der ikke var interferens, hvilket resulterede i, at små mængder organiske tinforbindelser nu kunne påvises i enkelte lag.

For prøver med påviste mængder (prøve 5, 7 og 14) kunne der ligeledes nu, ved lagdeling, påvises nye komponenter. For prøve 5 kunne der påvises MBT i varmelaget (et uldlag) samt TBT i filtlaget. Begge værdier er lige over detektionsgrænsen.

For prøve 7 resulterede opsplitningen ligeledes i en fremkomst af nye komponenter. MBT, DBT og TBT blev alle påvist i filtlaget og DBT og TBT blev påvist i kernen. For prøve 14 blev der ikke påvist "nye" komponenter ved opsplitningen med en forhøjelse af værdien for MBT og en lokalisering til filtlaget.

Generelt betød lagdelingen af produkterne en sænkning af alle detektionsgrænser, hvorfor nye påvisninger fandt sted. Lagdelingen gav dermed nye informationer i forhold til de oprindelige analyser.

6.3 Migrationstest

Som ønsket af Miljøstyrelsen blev der foretaget migrationstest på de tre produkter, hvor der blev påvist organiske tinforbindinger. Simulanten var kunstigt sved, og testen blev udført ved 40°C i 48 timer. Resultatet af undersøgelsen er angivet i tabel 3.

Tabel 3. Resultater for analyser for ekstraherbare organiske tinforbindinger i simulanten fra migrationstesten. De to resultater angiver dobbeltbestemmelserne. Resultaterne er angivet i µg/l.

	D.G.	5		7		14	
Monobutyltin (MBT)	0,2	-	-	-	-	-	-
Dibutyltin (DBT)	0,1	-	-	-	-	-	-
Tributyltin (TBT)	0,05	-	-	-	-	-	-
Tetrabutyltin	0,1	-	-	-	-	-	-
Monooctyltin	0,1	-	-	-	-	-	-
Dioctyltin	0,1	-	-	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	0,1	-	-	-	-	-	-
Triphenyltin	0,1	-	-	-	-	-	-

- Betyder mindre end detektionsgrænsen

D.G. Angiver detektionsgrænsen

Såfremt detektionsgrænsen omregnes, svarer det til 0,7 – 6,0 µg/kg madras eller 0,01 – 0,05 µg/dm².

Migrationstesten viser, at der ikke kan påvises en afgivelse af organiske tinforbindinger ved simuleret brug af produkterne.

7 Sammenfatning og konklusioner

7.1 Indholdsanalyser

Ved indholdsanalyserne blev der påvist tributyltin (TBT) i to produkter og monobutyltin (MBT) i ét produkt. Endvidere var der forhøjet detektionsgrænse for tre af produkterne pga. interferens fra prøverne.

7.2 Lagdeling af produkterne

Miljøstyrelsen ønskede at få bestemt, hvor de organiske tinforbindelser forekom i produkterne. Derfor blev de tre produkter med påvist indhold samt de tre produkter med forhøjet detektionsgrænse lagdelt og analyseret.

For prøve 5, 9 og 10 er der tale om resultater, der ligger tæt på detektionsgrænsen. Pga. lagdelingen kunne interferensen fra prøverne konkretiseres til ét lag eller til specifikke forbindelser i et enkelt lag.

Der kan ikke påvises en generel tendens med hensyn til forekomsten af organisk tin i bestemte materialer, idet komponenterne kunne påvises i alle lag – dog ikke i det samme produkt.

Generelt betød lagdelingen af produkterne en sænkning af alle detektionsgrænser, hvorfor nye påvisninger fandt sted.

7.3 Migrationstest

Migrationstesten blev udført med kunstig sved som simulat og inkuberet ved 40°C i 48 timer. Der blev ikke påvist organiske tinforbindelser i simulanten efter migrationstesten, hvorfor der ikke kunne påvises en eksponering af forbrugeren ved simuleret brug af produkterne under de givne betingelser

