

Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter

nr. 28, 2003

Kortlægning af kemiske stoffer i ørepropper

Fase 2: Analyse af indholdsstoffer

Jane Pors, cand. scient

René Fuhlendorff, cand. scient

1 Indhold

1	INDHOLD	3
2	FORORD	5
3	OMFANG	7
3.1	PRODUKTER	7
3.2	ANALYSER	9
4	ANALYSEMETODER	11
4.1	PRØVEPRÆPARATION	11
4.2	ORGANISKE TINFORBINDELSER	11
4.3	BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE	11
4.3.1	<i>Tetrabromobisphenol A (TBBP A)</i>	<i>11</i>
4.3.2	<i>Øvrige bromerede flammehæmmere</i>	<i>11</i>
4.4	ANTIMON	13
4.5	PHTHALATER	13
4.6	ISOCYANATER OG AMINER	13
5	RESULTATER	15
5.1	PRODUKT BETEGNELSER	15
5.2	ORGANISKE TINFORBINDELSER	15
5.3	BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE	18
5.4	ANTIMON	18
5.5	PHTHALATER	18
5.6	ISOCYANATER OG AMINER	20
6	SAMMENFATNING OG KONKLUSION	23
6.1	ORGANISKE TINFORBINDELSER	23
6.2	BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE	23
6.3	ANTIMON	23
6.4	PHTHALATER	23
6.5	ISOCYANATER OG AMINER	23

2 Forord

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

- *Kortlægning af kemiske stoffer i ørepropper*

Miljøstyrelsen havde formuleret et projektoplæg 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), hvor Miljøstyrelsen har fået indkøbt 34 forskellige produkter af ørepropper, der alle forhandles i detailhandlen eller via Internettet.

Da ørepropper er i tæt kontakt med huden ofte gennem længere tid, ønskede Miljøstyrelsen dels at få indsamlet produkt oplysninger fra leverandører og/eller producenter, dels at få kortlagt indholdet af kemiske stoffer ved hjælp af kemiske analyser.

Miljøstyrelsen havde på forhånd bestemt omfanget af analyser, hvorfor analyseprogrammet var fastlagt.

Projektledere hos Miljøstyrelsen var Shima Dobel og Anette Ejersted.

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

Importøren af produkt nr. 15 har i høringsperioden oplyst Miljøstyrelsen, at dette produkt ikke sælges længere. I stedet for dette produkt sælges i stedet to andre ørepropper, som ikke indeholder tributyltin (TBT) og dibutyltin (DBT).

Importøren af produkt nr. 26 har oplyst, at der ikke anvendes antimon i produktionen af deres ørepropper. Den fundne koncentration er meget lav og i nærheden af detektionsgrænsen. Det har derfor ingen sundhedsmæssig betydning.

3 Omfang

3.1 PRODUKTER

I det tidligere projekt blev der indkøbt i alt 34 typer af ørepropper. Én af disse var udgået til fordel for en ny type, hvorfor den i stedet blev inddraget i projektet. En anden type var udgået og ikke erstattet, og leverandøren af en tredje type øreprop kunne Eurofins Danmark ikke komme i kontakt med (udenlandsk leverandør). De to sidste typer blev derfor ikke inkluderet i de videre undersøgelser.

Én leverandør kunne oplyse, at tre typer af ørepropper var fremstillet af eksakt det samme materiale, og det samme var gældende for fire andre typer af ørepropper. Af disse grupper er kun én type analyseret, men resultatet gælder dermed for alle i gruppen. I bilag A er der angivet samme nummer for de to grupper, så det er synligt hvilke produkter, der er fremstillet af samme materiale. Disse beslutninger er foretaget i overensstemmelse med Miljøstyrelsen.

Projektet omfatter ørepropper, der er fremstillet af følgende materialer:

- Polyurethan skum (PUR)
- PVC
- Silikone
- Silikone gummi
- Bomuld
- Elastomer
- Siloxan

Materialet for de enkelte produkter samt en beskrivelse af produktet er angivet i nedenstående tabel.

TABEL 1. KORT BESKRIVELSE AF DE PRODUKTER, DER BLEV INKLUDERET I PROJEKTET. LABORATORIENUMMERET PÅ DE ENKELTE PRODUKTER (ELLER BLANDINGER) ER BENYTTET I ALLE ØVRIGE TABELLER MED RESULTATER.

Lab-nr.	Produktbeskrivelse	Materiale
1	Formstøbt éngangs øreprop (afrundet cylinderform)	PUR
2	Formstøbt prop til bøjle (rund)	PUR
3	Formstøbt prop med og uden snor (cylinderform)	PVC
4	Formstøbt prop (cylinderform)	PUR
5	Formstøbt 6-kantet øreprop	PUR
6	Formstøbt ekspanderende prop (cylinderform)	PVC
7	Formstøbt ekspanderende prop (afrundet cylinderformet)	PUR
8	Formstøbt prop (narresut formet)	PVC
9	Formstøbt ekspanderende prop (afrundet cylinderformet)	PUR
10	Formstøbt, tofarvet prop (afrundet cylinderform)	PUR
11	Formstøbt prop (afrundet cylinderformet)	PUR
12	Formstøbt tofarvet prop i snor (metaldetekterbar)	PUR
13	Formstøbt, tofarvet prop til bøjle (halvrund med skaft)	PVC
14	Blandingsprøve bestående af blød formstøbt (afrundet cylinderformet) prop + prop til bøjle + halvrund prop med håndtag til indføring	PUR
15	Formstøbt prop der forhindrer vandindtrængning (juletræsformet)	PVC
16	Formstøbt prop med snor (juletræsformet)	PVC
17	Formstøbt øreprop i snor (paddehat formet)	Silikonegummi
18	Formstøbt øreprop (paddehat formet)	Silikonegummi
19	Formstøbt øreprop i snor (juletræs formet)	TPE (termoplastisk elastomer)
20	Ikke formet prop med indføringshylster (juletræs-formet)	Silikone
21	Blandingsprøve bestående af prop til svømning + til musik + "alm." støj + metaldetekterbar (juletræsformet)	Silikonegummi
22	Éngangsøreprop (afrundet cylinderformet)	Dun + PE
23	Ørekugle	Vat
24	Ikke formet øreprop mod vandindtrængning	Høj vulkaniseret elastomer

25	Ikke formet prop	Silikone
26	Individuelt formet prop	Vinyl poly-dimethyl siloxan
27	Trykreducerende øreprop (juletræsformet)	Silikone

3.2 ANALYSER

Det fastlagte analyseprogram omfattede følgende analyser:

- Organiske tinforbindelser
- Phthalater
- Antimon
- Bromerede flammehæmmere
- Isocyanater og aminer

De organiske tinforbindelser er medtaget, da nogle af disse forbindelser kan bruges som stabilisator i PVC samt katalysator ved produktionen af PUR. Phthalater kan benyttes bl.a. som blødgørere af PVC. Antimon kan benyttes som flammehæmmer i plast i form af antimontrioxid. De bromerede flammehæmmere bruges som flammehæmmere i alle typer af plast. Isocyanater indgår ved produktion af polyurethan, og isocyanaterne kan omdannes til de tilsvarende aminer.

Efter aftale med Miljøstyrelsen blev analysen for isocyanater og aminer udelukkende foretaget på produkter fremstillet af PUR skum.

4 Analysemetoder

4.1 PRØVEPRÆPARATION

Alle prøver er klippet i små stykker (2-3 mm).

For prøver fremstillet af ét materiale er hele øreproppen klippet op. Hvis øreproppen bestod af flere typer materiale, er kun den del, der berører øret medtaget i den endelige prøve. Dvs. evt. ”håndtag”, metalclips, snore eller lignende er ikke medtaget i analysen.

4.2 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 varierer fra 0,002 til 0,010 mg/kg afhængig af den enkelte komponent. De specifikke detektionsgrænser er angivet i resultat tabellen. Analyseusikkerheden er 10-15%RSD.

4.3 BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE

4.3.1 Tetrabromobisphenol A (TBBP A)

Princip:

En delprøve ekstraheres med acetonitril (mobilfase) og analyseres herefter vha. væskechromatografi med UV-detektion (HPLC/DAD).

Analyserne udføres som ægte dobbeltbestemmelser.

Detektionsgrænsen er 10 mg/kg, der er dog forhøjet detektionsgrænse for produkt 3, 5, 6 og 13 pga. interferens fra andre komponenter i produktet ved de anvendte analysebetingelser (bølgelængde).

Analyseusikkerheden er 10-15%RSD.

4.3.2 Øvrige bromerede flammehæmmere

Princip:

En delprøve ekstraheres med toluen ved Soxhlet ekstraktion. Ekstraktet oprensnes på aluminiumoxid kolonne og analyseres ved kombineret gas chromatografi og massespektrometri (GC/MS). Kvantificering foretages ved isotopfortyndningsteknik.

Analyserne udføres som ægte dobbeltbestemmelser. Analyseusikkerheden er 10-15%RSD.

Analysen omfatter følgende komponenter:

	Detektionsgrænse (mg/kg)
Bromerede diphenylethere (PBDPE)	
4,4'-DiBDPE	1
Total DiBDPE	1
2,4,4'-TriBDPE	1
3,4,4'-TriBDPE	1
Total TriBDPE	1
2,4,4',6-TetraBDPE	1
2,3',4',6-TetraBDPE	1
2,2',4,4'-TetraBDPE	1
2,3',4,4'-TetraBDPE	1
3,3',4,4'-TetraBDPE	1
Total TetraBDPE	1
2,2',4,4',6-PentaBDPE	2
2,3',4,4',6-PentaBDPE	2
2,2',4,4',5-PentaBDPE	2
2,2',3,4,4'-PentaBDPE	2
Total PentaBDPE	2
2,2',4,4',5,6'-HexaBDPE	2
2,2',4,4',5,5'-HexaBDPE	2
Total HexaBDPE	2
2,2',3',4,4',5,6'-HeptaBDPE	2
2,3',3',4,4',5,6'-HeptaBDPE	2
Total HeptaBDPE	2
Total OctaBDPE	10
Total NonaBDPE	10
DecaBDPE	20
Bromerede biphenyler (PBB)	
Total TetraBB	1
Total PentaBB	1
Total HexaBB	2
Total HeptaBB	2
Total OctaBB	2
Total NonaBB	10
Total DecaBB	20
Hexabromocyclododecan (HBCD)	20

4.4 ANTIMON

Princip:

En delprøve (ca. 0,25 g) oplukkes med svovlsyre og salpetersyre i mikrobølgeovn. Ekstraktet filtreres og de opløste metaller bestemmes efterfølgende på ICP-spektrofotometer (Inductively Coupled Plasma).

Detektionsgrænsen er 30 mg/kg. Analyseusikkerheden er 10%RSD.

4.5 PHTHALATER

Princip:

En delprøve udtages og ekstraheres med dichlormethan tilsat interne standarder. En delprøve af ekstraktet udtages og analyseres direkte ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS) med henblik på identifikation af phthalater, samt ved gaschromatografi med flamme ioniseringsdetektion (GC/FID) med henblik på kvantificering. Det var ikke muligt at kvantificere phthalater på GC/FID, da chromatogrammerne indeholdt interfererende komponenter, hvorved en mere specifik detektion var nødvendig. Komponenterne kunne dermed udelukkende kvantificeres på GC/MS. Indholdet beregnes overfor relevante phthalat standarder, dvs. de komponenter der er identificeret ved analysen. De uidentificerede phthalater er kvantificeret overfor en DEHP (Diethylhexylphthalat) standard. Analyserne udføres som ægte dobbeltbestemmelser.

Detektionsgrænsen er 10 mg/kg. Analyseusikkerheden er 10-15%RSD.

4.6 ISOCYANATER OG AMINER

Princip:

Prøven ekstraheres med vandfri toluen og tilsættes dibutylamin (DBA) for derivatisering af eventuelle diisocyanater. Inden analysen tilsættes ethylchlorformiat for derivatisering af diaminerne. Diaminer bestemmes dermed som carbamater. Analyserne foretages ved kombineret væskechromatografi og massespektrometri (LC/MS). Analyserne udføres som ægte dobbeltbestemmelser.

Detektionsgrænsen er 0,05 mg/kg. Analyseusikkerheden er 10-15%RSD.

5 Resultater

5.1 PRODUKT BETEGNELSER

For alle tabeller gælder det, at numrene på produkterne svarer til beskrivelsen af produkterne i tabel 1.

5.2 ORGANISKE TINFORBINDELSER

Resultatet af analyserne for de otte organiske tinforbindelser er angivet i tabel 1. Detektionsgrænsen for de enkelte komponenter er angivet i tabellen.

TABEL 2. RESULTATER FOR ANALYSER FOR ORGANISKE TINFORBINDELSER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	D.G.	2		3		5		6		7	
Monobutyltin (MBT)	0,005	-	-	-	-	41	34	44	73	-	-
Dibutyltin (DBT)	0,005	0,017	0,028	0,051	0,051	1300	1300	1100	1200	0,013	0,019
Tributyltin (TBT)	0,002	0,002	0,006	0,005	0,005	0,26	0,27	3,3	3,6	0,011	0,024
Tetrabutyltin	0,01	-	-	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	-	-
Monooctyltin	0,01	-	-	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	-	-
Diocetyl tin	0,01	-	-	-	-	0,16	0,16	0,13	0,12	-	-
Tricyclohexyltin	0,01	-	-	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	-	-
Triphenyltin	0,01	-	-	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	-	-

-: betyder mindre end detektionsgrænsen
D.G.: angiver detektionsgrænsen
*: forhøjet detektionsgrænse pga. interferens

TABEL 2 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER FOR ORGANISKE TINFORBINDELSER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	D.G	8		9		10		11		12	
Monobutyltin (MBT)	0,005	0,16	0,16	-	-	-	0,005	-	-	-	-
Dibutyltin (DBT)	0,005	4,5	4,8	0,006	0,006	-	-	0,014	0,011	0,017	0,013
Tributyltin (TBT)	0,002	0,039	0,038	0,003	0,007	-	-	0,003	0,006	0,006	0,006
Tetrabutyltin	0,01	<0,050*	<0,050*	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoocetyltn	0,01	<0,050*	<0,050*	-	-	-	-	-	-	-	-
Dioctyltin	0,01	<0,050*	<0,050*	-	-	-	-	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	0,01	<0,050*	<0,050*	-	-	-	-	-	-	-	-
Triphenyltin	0,01	<0,050*	<0,050*	-	-	-	-	-	-	-	-

:- betyder mindre end detektionsgrænsen
D.G.: angiver detektionsgrænsen
* : forhøjet detektionsgrænse pga. interferens

TABEL 2 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER FOR ORGANISKE TINFORBINDELSER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	D.G	13		14		15		16		17	
Monobutyltin (MBT)	0,005	73	51	0,007	0,012	10	9,4	14	14	<0,020*	<0,020*
Dibutyltin (DBT)	0,005	800	560	0,029	0,030	3,6	3,5	11	11	<0,020*	<0,020*
Tributyltin (TBT)	0,002	0,77	0,61	-	0,002	0,015	0,011	0,020	0,024	<0,010*	<0,010*
Tetrabutyltin	0,01	<0,050*	<0,050*	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*
Monoocetyltn	0,01	0,30	0,27	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*
Dioctyltin	0,01	1,2	0,85	-	-	0,048	0,061	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*
Tricyclohexyltin	0,01	<0,050*	<0,050*	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*
Triphenyltin	0,01	<0,050*	<0,050*	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*

:- betyder mindre end detektionsgrænsen
D.G.: angiver detektionsgrænsen
* : forhøjet detektionsgrænse pga. interferens

TABEL 2 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER FOR ORGANISKE TINFORBINDELSER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	D.G	20		21		22		23		24	
Monobutyltin (MBT)	0,005	-	-	0,05 0	0,08 4	<0,050*	0,05 3	-	-	<0,050*	<0,050*
Dibutyltin (DBT)	0,005	0,017	0,028	4,8	3,5	<0,020*	<0,020*	<0,010*	<0,010*	0,08 1	0,03 0
Tributyltin (TBT)	0,002	-	-	0,01 4	0,01 1	<0,010*	<0,010*	-	-	-	-
Tetrabutyltin	0,01	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	-	-	-	-
Monooctyltin	0,01	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	-	-	-	-
Dioctyltin	0,01	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	0,01	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	-	-	-	-
Triphenyltin	0,01	-	-	<0,050*	<0,050*	<0,050*	<0,050*	-	-	-	-

:- betyder mindre end detektionsgrænsen
D.G.: angiver detektionsgrænsen
*: forhøjet detektionsgrænse pga. interferens

TABEL 2 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER FOR ORGANISKE TINFORBINDELSER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	D.G	25		26		27	
Monobutyltin (MBT)	0,005	-	-	<0,020*	<0,020*	0,011	0,020
Dibutyltin (DBT)	0,005	0,009	0,011	<0,020*	<0,020*	1,9	3,4
Tributyltin (TBT)	0,002	-	-	<0,010*	<0,010*	0,028	0,023
Tetrabutyltin	0,01	-	-	<0,050*	<0,050*	-	-
Monooctyltin	0,01	-	-	<0,050*	<0,050*	-	-
Dioctyltin	0,01	-	-	<0,050*	<0,050*	-	-
Tricyclohexyltin	0,01	-	-	<0,050*	<0,050*	-	-
Triphenyltin	0,01	-	-	<0,050*	<0,050*	-	-

:- betyder mindre end detektionsgrænsen
D.G.: angiver detektionsgrænsen
*: forhøjet detektionsgrænse pga. interferens

I produkt nr. 1, 4, 18 og 19 kunne der ikke påvises organiske tinforbindelser over detektionsgrænsen, hvorfor disse produkter er udeladt af tabellen. For nogle prøver blev der påvist store indhold af total mængde organisk tin. Prøve 3, 6 og 13 indeholdt alle mængder på ca. 0,1 vægt% totalt. Prøverne med de højeste indhold er alle fremstillet af PVC (prøve 3, 6, 8, 13, 15 og 16), hvorimod der for alle PUR produkterne ikke kunne påvises et indhold eller et indhold op til maksimalt 0,03 mg/kg. For to produkter af

henholdsvis silikone gummi og silikone (prøve 21 og 27) blev der påvist en total mængde af organisk tin fra 1,9 til 4,8 mg/kg.

5.3 BROMERED E FLAMMEHÆMMERE

Der er ikke påvist bromerede flammehæmmere over detektionsgrænsen i nogen af prøverne.

De specifikke komponenter som analysen dækker er angivet i metodebeskrivelsen for analysen.

5.4 ANTIMON

Resultatet af analyserne for antimon er angivet i tabel 3. Detektionsgrænsen for antimon er 30 mg/kg.

Der blev påvist antimon i to produkter, hvorimod der i de øvrige produkter ikke kunne påvises antimon over detektionsgrænsen.

TABEL 3. RESULTATER FOR ANALYSER FOR ANTIMON I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	3		6		26	
Antimon	21000	28000	35	35	35	37

∴ betyder mindre end detektionsgrænsen

Der er påvist antimon i produkt nr. 3, 6 og 26, hvor de to prøver med størst indhold er fremstillet af PVC, og den sidste prøve er fremstillet af silikone. For prøve 3 blev der påvist den største mængde af antimon på 2,5% (gns.).

For alle øvrige produkter blev der ikke påvist antimon over detektionsgrænsen.

5.5 PHTHALATER

Resultatet af analyserne for phthalater er angivet i tabel 4. Analysen inkluderer alle estre af 1,2-benzendicarboxylsyre. Tabellen angiver indholdet af de påviste phthalater. Detektionsgrænsen er 10 mg/kg.

TABEL 4. RESULTATER FOR ANALYSER FOR PHTHALATER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	1		2		3		4		5	
Diethylphthalat	11	8	11	15	-	-	35	27	-	-
Dibutylphthalat	-	-	-	-	-	-	180	190	-	-
Benzylbutylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diisooctylphthalat	-	-	-	-	8600 0	7500 0	-	-	-	-
Diethylhexylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	1600	4000
Diisodecylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Uidentificerede phthalater	-	-	-	-	3500	3400	-	-	-	-

:- betyder mindre end detektionsgrænsen

TABEL 4 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER FOR PHTHALATER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	6		9		10		11		12	
Diethylphthalat	-	-	31	28	14	15	23	20	-	-
Dibutylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzylbutylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diisooctylphthalat	7300 0	8200 0	-	-	-	-	-	-	-	-
Diethylhexylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	2100 0	5100
Diisodecylphthalat	6600	1100 0	-	-	-	-	-	-	-	-
Uidentificerede phthalater	2400	2500	44	49	-	-	-	-	-	-

:- betyder mindre end detektionsgrænsen

TABEL 4 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER FOR PHTHALATER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	13		14		15		16		17	
Diethylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	13	7,9
Dibutylphthalat	-	-	-	-	860	480	-	-	-	-
Benzylbutylphthalat	-	-	-	-	1900	1200	-	-	-	-
Diisooctylphthalat	110000	160000	-	-	7800	1100 0	3300	8000	-	-
Diethylhexylphthalat	1200 0	1000 0	31	26	-	-	-	-	-	-
Diisodecylphthalat	-	-	-	-	9800	8400	9400	8500	-	-
Uidentificerede phthalater	860	850	-	-	-	-	-	-	-	-

∴ betyder mindre end detektionsgrænsen

TABEL 4 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER FOR PHTHALATER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	18		19		21	
Diethylphthalat	-	-	520	600	-	-
Dibutylphthalat	-	-	-	-	-	-
Benzylbutylphthalat	-	-	-	-	-	-
Diisooctylphthalat	-	-	-	-	-	-
Diethylhexylphthalat	880	700	-	-	270	56
Diisodecylphthalat	-	-	-	-	-	-
Uidentificerede phthalater	-	-	-	-	28	48

∴ betyder mindre end detektionsgrænsen

For de produkter der ikke er vist i tabellen (produkt nr. 7, 8, 20, 22, 23, 24, 25, 26 og 27), kunne der ikke påvises phthalater over detektionsgrænsen.

For prøve 12 er der stor forskel på dobbeltbestemmelserne. Da det udelukkende gælder for DEHP (diethylhexylphthalat) og ikke alle øvrige påviste komponenter (verifikation af GC/MS chromatogram), kan det skyldes, at prøven består af to farver skum og dermed to dele, som kan indeholde forskellige mængder af DEHP på trods af leverandørens oplysninger om, at materialet er ens.

I tre prøver (nr. 3, 6 og 13) der påvist et samlet indhold af phthalater på 8-17%. Alle tre prøver er fremstillet af PVC. For to andre produkter af PVC (nr. 15 og 16) blev der påvist en samlet mængde phthalater på 1,3 – 2,1%. For det sidste PVC produkt kunne der ikke påvises phthalater.

For alle øvrige produkter kunne der ikke påvises phthalater eller kun i en mængde, der kunne skyldes en urenhed fra råvarer til brug ved produktionen af ørepropperne.

5.6 ISOCYANATER OG AMINER

Resultatet af analyserne for de ni isocyanat- og aminforbindelser er angivet i tabel 5. Analysen er udelukkende foretaget på ørepropper fremstillet af polyurethanskum samt prøve 3, da den blev antaget at være et PUR produkt ved analysens start. Detektionsgrænsen er 0,05 mg/kg for alle komponenter.

TABEL 5. RESULTATER FOR ANALYSER FOR ISOCYANATER OG AMINER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	1		4		7		9		10	
Hexamethylendiisocyanat (HDI)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluendiisocyanat (2,6-TDI)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluendiisocyanat (2,4-TDI)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (MDI)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
“Hydrogeneret” 4,4'-Methylen-diphenyldiisocyanat (HMDI)	*	*	0,14	0,12	0,11	0,14	*	*	*	0,045
Toluendiamin (2,6-TDA)	-	-	0,36	0,49	-	-	-	-	-	-
Toluendiamin (2,4-TDA)	-	-	0,25	0,32	-	-	-	-	-	-
Methylendiphenyldiamin (MDA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,067
“Hydrogeneret” Methylen-diphenyldiamin (HMDA)	-	-	4,1	4,2	0,68	0,57	-	-	4,5	4,2

:- betyder mindre end detektionsgrænsen

*: påvist i spormængde

TABEL 5 FORTSAT. RESULTATER FOR ANALYSER FOR ISOCYANATER OG AMINER I ØREPROPPER. DE TO RESULTATER ANGIVER DOBBELTBESTEMMELSERNE. RESULTATERNE ER ANGIVET I MG/KG.

	11		12		14	
Hexamethylendiisocyanat (HDI)	-	-	-	-	-	-
Toluendiisocyanat (2,6-TDI)	-	-	-	-	-	-
Toluendiisocyanat (2,4-TDI)	-	-	-	-	-	-
4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (MDI)	-	-	-	-	-	-
“Hydrogeneret” 4,4'-Methylen-diphenyldiisocyanat (HMDI)	*	*	*	*	0,040	0,041
Toluendiamin (2,6-TDA)	-	-	-	-	-	-
Toluendiamin (2,4-TDA)	-	-	-	-	-	-
Methylendiphenyldiamin (MDA)	-	-	-	-	-	-
“Hydrogeneret” Methylen-diphenyldiamin (HMDA)	-	-	-	-	-	-

:- betyder mindre end detektionsgrænsen

*: påvist i spormængde

For produkt nr. 2, 3 og 5 blev der ikke påvist isocyanater og aminer over detektionsgrænsen. Der kunne endvidere ikke påvises spor af stofferne, hvorfor produkterne er udeladt af tabellen.

Isocyanatforbindelsen (HMMDI) er påvist over detektionsgrænsen i fire PUR produkter. For tre af disse produkter er der ligeledes påvist den tilsvarende amin (HMMDA).

I ét af produkterne er der desuden påvist aminerne 2,4-TDA og 2,6-TDA. Påvisningen kunne betyde, at der har været en forekomst af henholdsvis 2,4-TDI og 2,6-TDI, da isocyanat forbindelserne kan omdannes ved hydrolyse til aminforbindelserne. Hydrolysen sker i produktet, når isocyanaten udsættes for vand. Derfor vil påvisningen af en amin indikere, at den tilsvarende isocyanat har været tilstede blot på et tidligere tidspunkt dvs. tættere på produktionsdatoen.

6 Sammenfatning og konklusion

6.1 ORGANISKE TINFORBINDELSER

Med undtagelse af fem produkter (prøve nr. 1, 4, 18, 19 og 26) er der påvist organiske tinforbindelser i alle 27 prøver.

Prøver fremstillet af PVC (nr. 3, 6, 8, 13, 15 og 16) indeholder de største totale mængder af organisk tin varierende fra 4,7 mg/kg til 1.300 mg/kg svarende til maksimalt 0,1 vægt%. Hovedvægten af mængden er fordelt på MBT, TBT og især DBT men for nogle produkter også med påvisning af mono- og dioctyltin. Disse fund indikerer, at organiske tinforbindelser er benyttet som stabilisator i PVC.

For de produkter af polyurethanskum hvor der blev påvist organiske tinforbindelser bestod forekomsten udelukkende af TBT og især DBT. Mængderne varierede fra 0,002 til 0,051 mg/kg. Fundene indikerer, at DBT anvendes som katalysator i produktionen af PUR, og TBT kan være en forurening af råvaren.

De øvrige påviste komponenter blev generelt fundet i produkter af silikone og gummi.

6.2 BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE

Der kunne ikke påvises bromerede flammehæmmere i produkterne.

6.3 ANTIMON

Der blev påvist antimon i tre typer af ørepropper i meget varierende mængder fra 35 mg/kg til 28.000 mg/kg svarende til maksimalt 2,8 vægt%. De tre produkter var fremstillet af henholdsvis PVC og silicone. Antimon kan være tilsat som flammehæmmer i form af antimontrioxid.

6.4 PHTHALATER

Der kunne påvises phthalater i seksten prøver, hvoraf fem prøver (nr. 3, 6, 13, 15 og 16) havde et totalt indhold over 1 vægt% med det største indhold på 17%. Disse ørepropper var alle fremstillet af PVC. I det sidste PVC produkt kunne der ikke påvises phthalater over detektionsgrænsen. Phthalater benyttes til blødgøring af PVC, hvorfor resultaterne var forventelige.

For et enkelt PUR skum produkt blev der påvist phthalater i et indhold op til 2%.

For alle øvrige produkter kunne der ikke påvises phthalater eller kun i en mængde, der kunne stamme fra en urenhed ved produktionen af ørepropperne.

6.5 ISOCYANATER OG AMINER

Der blev udelukkende analyseret for isocyanater og aminer i produkter af PUR skum samt prøve 3, da den blev antaget at være et PUR produkt ved

analysens start. Isocyanaten HMDI blev påvist i fire produkter, og der blev påvist spor i endnu fem produkter. Den tilsvarende amin (HMDA) blev påvist i tre af fire produkter med HMDI.

Indholdet af de andre aminer (2,4-TDA og 2,6-TDA) kan indikere, at der i produkterne indgår de tilsvarende isocyanater, der omdannes ved f.eks. hydrolyse.

Mængden af isocyanat monomere i PUR produkter afhænger af hærdeningen af produktet men også den efterfølgende opbevaring, hvor faktorer som lufttilgængelighed, fugtighed, lys og temperatur har en afgørende rolle.