

Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter

Kortlægning nr. 40, 2003

Kortlægning af fluorescerende stoffer i forbrugerprodukter

Anne Dilani Pedersen, Vagn Nielsen, Anders Feilberg, Paul
Lyck Hansen og Kirsten Pommer

Teknologisk Institut

Indhold

KORTLÆGNING AF KEMISKE STOFFER I	1
INDHOLD	3
FORORD	<u>5</u>
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	<u>7</u>
SUMMARY AND CONCLUSIONS	<u>11</u>
1 INTRODUKTION	<u>15</u>
1.1 FORMÅL	<u>15</u>
1.2 TYPER AF FLUORESCENS	<u>15</u>
1.3 FLUORESCERENDE STOFFER	<u>16</u>
2 BESKRIVELSE AF PRODUKTER	<u>17</u>
3 RESULTAT AF VIDENINDSAMLING	<u>19</u>
3.1 VIDENINDSAMLING	<u>19</u>
3.2 SELVLYSENDE KOMPONENTER	<u>20</u>
4 ANALYSEMETODER	<u>21</u>
4.1 IDENTIFIKATION AF UORGANISKE TILSÆTNINGSSTOFFER	<u>21</u>
4.2 KVALITATIV IDENTIFIKATION AF VÆSKER OG ORGANISKE TILSÆTNINGSSTOFFER	<u>21</u>
5 RESULTATER	<u>23</u>
5.1 IDENTIFIKATION AF UORGANISKE TILSÆTNINGSSTOFFER .	<u>23</u>
5.2 IDENTIFIKATION AF ORGANISKE TILSÆTNINGSSTOFFER	<u>24</u>
5.3 DEKLAREREDE FARVESTOFFER	<u>24</u>
5.4 UDVALGTE STOFFER	<u>26</u>
6 VURDERING AF STOFFER	<u>27</u>
6.1 ZINKSULFID	<u>27</u>
6.1.1 Identitet og fysisk/kemiske egenskaber	<u>27</u>
6.1.2 Sundhedsmæssige egenskaber	<u>27</u>
6.2 STRONTIUM-ALUMINIUM-KOMPLEKSER	<u>28</u>
6.2.1 Strontium	<u>29</u>
6.2.2 Aluminium	<u>29</u>
6.2.3 Europium, dysprosium og neodymium	<u>30</u>
6.2.4 Samlet vurdering	<u>31</u>
6.3 ØVRIGE STOFFER	<u>31</u>
6.3.1 Methylparaben	<u>31</u>
6.3.2 CI 16035, 42090 og 77007	<u>32</u>
6.3.3 4-hydroxybenzoesyre	<u>34</u>
6.3.4 Tributylacetyl citrat	<u>35</u>
6.3.5 Dimethylphthalat	<u>36</u>
6.3.6 Dibutylphthalat	<u>37</u>
6.4 SAMLET VURDERING	<u>39</u>
REFERENCELISTE	<u>41</u>

Forord

Formålet med dette projekt er at kortlægge hvilke kemiske stoffer, der anvendes i fluorescerende produkter, og om de kan udgøre en sundhedsmæssig risiko for forbrugeren.

Projektet er finansieret under indsatsområdet 'Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter'. Projektet er gennemført af Teknologisk Institut i perioden maj til november 2003.

Projektet er fulgt af en styregruppe bestående af Shima Dobel og Frank Jensen, Miljøstyrelsen samt Paul Lyck Hansen, Teknologisk Institut.

Projektets kortlægning og analyser er blevet gennemført af Vagn Nielsen, Anders Feilberg og Anne Dilani Pedersen. De kvalitative sundhedsmæssige screeninger er gennemført af Kirsten Pommer og kvalitetssikret af Ole Christian Hansen.

Sammenfatning og konklusioner

Fluorescerende produkter

Formålet med dette projekt er at kortlægge hvilke kemiske stoffer, der anvendes i fluorescerende produkter på det danske marked. På udvalgte kemiske forbindelser foretages sundhedsmæssige vurderinger.

Ved gennemgang af fluorescerende produkter på det danske marked er der fundet følgende produkttyper:

- Karnevals makeup
- Hårspray
- Spraymaling
- Tekstilarve, dekorationsfarve
- Stempelblæk
- Legetøj (hårde og bløde plastvarer, slim, perler)
- Signaltape
- Knæklys
- Tekstil
- Div. sportsudstyr som kompas og ure

Ved kontakt til forhandlere, importører, brancher og internetsøgninger er det fastlagt, at de anvendte fluorescerende systemer er fortrinsvis zinksulfid og strontium-aluminium pigmenter. Der er desuden oplyst en række CI-farvestoffer, som alle er godkendte ifølge kosmetikbekendtgørelsen (Bekendtgørelsen om kosmetiske produkter, nr. 489).

Følgende produkter, hvor der er risiko for direkte eksponering og/eller har børn som målgruppe, blev udvalgt til kvalitative kemiske analyser:

- Blødt plast legetøj
- Slim
- Karnevals makeup
- Hårspray
- Tekstilarve
- Dekorationsfarve
- Stempelblæk.
- Knæklys

Ved kontakt til brancheforeningen for Sæbe, Parfume og tekniske/kemiske artikler oplyses det, at der ikke sælges fluorescerende kosmetiske produkter.

Detailkæden Dansk Supermarked har oplyst, at der ikke længere er fluorescerende produkter i varesortimentet.

Kemiske analyser

De kemiske analyser består af røntgen – og GC-MS screeninger for henholdsvis uorganiske og organiske tilsætningsstoffer.

Ved røntgen analyse ses, at der i størstedelen af produkterne findes svovl, calcium og zink, således at metalsulfider som zinksulfid og calciumsulfid er tilstede. I ét produkt, perler, findes elementer som aluminium, strontium, zirkonium, europium og dysprosium, hvilket indikerer strontium-aluminium-forbindelser.

Ved GC-MS analyse identificeres organiske komponenter som methylparaben, 4-hydroxy-benzoesyre, tributyl-acetyl-citrate, dibutylphthalat og dimethylphthalat. Methylparaben og 4-hydroxybenzoesyre anvendes som konserveringsmidler i kosmetik og kan give anledning til allergi og hudirritation. Phthalaterne og tributyl acetyl citrate anvendes som blødgørere eller kan være baggrundsforurening fra råvarer, produktionsudstyr eller emballage. De fundne stoffer, ved GC-MS analyse, har ingen fluorescerende effekt

Sundhedsmæssige vurderinger

Stoffer der blev fundet ved de kemiske analyser, blev vurderet med hovedvægten på at belyse forhold omkring hudkontakt, øjenkontakt og indtagelse samt eventuelle kroniske virkninger. En egentlig risikovurdering er ikke gennemført, da mængden af de påviste stoffer ikke er kendt.

For en del af stofferne var det meget begrænset hvilke data, det var muligt at fremskaffe. Resultaterne af de enkelte stofvurderinger er:

- Zinksulfid (cas. nr.: 1314-98-3) vil antagelig ikke medføre sundhedsmæssige problemer, da zinksulfid / zinkforbindelser ikke besidder egenskaber, der fører til væsentlige akutte eller kroniske skader.
- Strontium-aluminium-komplekser exiteres af lanthanoider (Eu, Dy og Nd). Det vurderes at aluminium og strontium, som de forekommer i produkterne, ikke besidder nogen betænkelige sundhedsmæssige egenskaber. Lanthanoiderne derimod er meget sparsomt beskrevet, og det kan ikke vurderes, om disse stoffer vil give anledning til irritationer, allergiske effekter eller kroniske skader.
- Methylparaben (cas nr.: 99-76-3) antages ikke at medføre nogen sundhedsmæssig risiko, såfremt grænsen for indhold i kosmetik overholdes.
- Et rødt farvestof, (CI 16035) og to blå farvestoffer (CI 42090 og CI 77007) er vurderet. For det røde farvestof CI 16035 foreligger der ingen oplysninger om irritationer, allergi eller andre kroniske effekter. For det blå farvestof CI 42090 er der set allergi hos særligt følsomme personer ved indtagelse af stoffet. Der er ikke konstateret andre kroniske effekter. På baggrund af ovenstående vurderes, at farvestofferne CI 16035 og CI 42090 antagelig ikke vil give anledning til sundhedsmæssige problemer. For det blå farvestof CI 77007 har det kun været muligt at konstatere, at stoffet ikke medfører sensibilisering, og derved ikke muligt at afgøre, om der kan forekomme sundhedsmæssige problemer.
- 4-hydroxybenzoesyre (cas. nr.: 99-96-7) er mildt hudirriterende og moderat øjenirriterende. Stoffet har en lav giftighed ved indtagelse. Kroniske effekter er ikke observeret for stoffet.
- Tributylacetyl citrat (cas. nr.: 77-90-7) har egenskaber, der kan medføre øjenirritation. Andre sundhedsmæssige påvirkninger anses for minimale.
- Dimethylphthalat (cas. nr.:131-11-3) og dibutylphthalat (cas.nr.: 84-77-2) har egenskaber, der kan forårsage øjenirritation, men antageligt ikke

blivende skader. Dibutylphthalat er problematisk på grund af risikoen for fosterskadende og hormonforstyrrende effekter.

Konklusion

På det danske marked er der i 2003 fundet produkter som karnevals makeup, hårspray, spraymaling, dekoration- tekstilfarve, stempelblæk, slim- og plastlegetøj, signaltape, knæklys, tekstil og div. sportsudstyr som kompas og ure.

Der er foretaget analyser og sundhedsmæssig vurdering på udvalgte produkter, hvor der er risiko for direkte eksponering og/eller har børn som målgruppe. Det er produkter som karnevals makeup, hårspray, dekoration- tekstilfarve, stempelblæk, slim til leg, plastlegetøj, knæklys

Konklusion på sundhedsmæssig vurdering af identificerede stoffer med fluorescerende effekt:

- Zinksulfid, der er fundet i blæk, dekurations- og tekstil-farve, makeup samt plastlegetøj, vil ikke medføre sundhedsmæssige problemer, da zinksulfid/zinkforbindelser ikke besidder egenskaber, der kan føre til væsentlige akutte eller kroniske skader.
- Lanthanoiderne i de selvlysende farvepigmenter (strontium-aluminium-komplekser), der er fundet i perler, kan udgøre et sundhedsmæssigt problem, men der mangler data for at opnå en endelig afklaring.

Konklusion på sundhedsmæssig vurdering af stoffer der er identificeret, men som ikke har fluorescerende effekt:

- For det blå farvestof, CI 77007, der er deklareret i makeup og hårspray, er det ikke muligt at afgøre om der kan forekomme sundhedsmæssige problemer, på grund af datamangel.
- Dimethylphthalat, der er fundet i dekurationsfarve, makeup og hårspray, kan forårsage irritationer af øjne og er mistænkt for fosterskadende effekter. Sammenlignet med de formodede koncentrationer i produkterne er risikoen for sundhedsmæssige effekter dog minimal.

Den eksisterende viden om skadelige effekter forårsaget af produkter, der udsender lys, er temmelig begrænset. Det kan imidlertid fastslås, at selve lysemissionen fra fluorescerende og phosphorescerende stoffer ikke er skadelig, idet den emitterede stråling altid vil have en længere bølgelængde (dvs. være mindre energirig) end det absorberede lys, da en del af den absorberede strålingsenergi vil omdannes til varme .

Summary and conclusions

Fluorescent Products

The objective of the present project is to survey the chemical substances used in fluorescent products that are retailed at the Danish market. Health assessments are made on chosen chemical compounds found in the products.

When surveying the Danish retail for products containing fluorescent the following types of products have been found:

- carnival makeup
- Hairspray
- Spray painting
- Textil colorants, decoration colorants
- Stamp ink
- Toys (hard and soft plastic goods, slime, pearls)
- Signal tape
- Light sticks
- Textiles
- Various types of sport equipment such as compass and watches

After having contacted distributors, importers, different trades and made internet surveys it has been established that the primarily used fluorescent systems are zinc sulphide and strontium-aluminium pigments. Furthermore, a series of CI-colorants, which all are approved in accordance with Statutory Order on Cosmetic Products, no 489) are identified.

When using the following products there is a risk of direct exposure and/or children are the target group. Therefore the products are been selected for qualitative chemical analyses:

- Soft plastic toys
- Slime
- Carnivals makeup
- Hairspray
- Textil colorants
- Decoration colorants
- Stamp ink
- Light sticks

The Association of Danish Cosmetics, Toiletries, Soap and Detergent Industries (SPT) has been contacted and they have stated that no cosmetic products containing fluorescent substances are sold in Danish retail.

The retailing chain Dansk Supermarked has informed that fluorescent products are no longer in their product line.

Chemical Analyses

The chemical analyses consist of x-ray – and GC-MS screenings for inorganic and organic additives.

The x-ray analysis shows that the greater part of the products contains sulphur, calcium, and zinc, thus, metal sulphides such as zinc sulphide and calcium sulphide are present in the products. In one product, pearls, substances such as aluminium, strontium, zirconium, europium, and dysprosium have been detected, indicating the presence of strontium-aluminium compounds.

At GC-MS analysis organic components such as methyl parabene, 4-hydroxy-benzoic acid, tributyl-acetyl-citrate, dibutyl phthalate, and dimethyl phthalate have been identified. Methyl parabene and 4-hydroxybenzoic acid are used as preservatives in cosmetics and may cause allergic reactions and inflammation of the skin. Phthalates and tributyl-acetyl-citrate are used as plasticizers or may be background pollution from the raw materials, the production equipment or the packaging. The substances detected at the GC-MS analysis do not have any fluorescent effect.

Health Assessment

The substances detected at the chemical analyses have been assessed basically to establish whether health risk such as skin contact, eye contact, ingestion and possible chronic effects may occur caused by using the products. An actual risk assessment cannot be carried out, as the quantity of the detected substances is not known.

As for a part of the substances, the data information available has been rather limited. The results of each specific substance assessment are as follows:

- Zinc sulphide (CAS no: 1314-98-3) will probably not cause any health problems, as zinc sulphide / zinc compounds do not possess properties that cause significant acute or chronic effects.
- Strontium-aluminium-complexes are activated by lanthanides (Eu, Dy and Nd). It is estimated that aluminium and strontium, which have been found in the products, do not represent any critical health risks. Lanthanides, however, are very sparsely described and it is therefore not possible to estimate whether the substances can cause any allergic or chronic effects on the health.
- Methyl parabene (CAS no: 99-76-3) is assumed not to cause any health risk provided that the limit of content in cosmetic products is met.
- A red colorant, (CI 16035) and two blue colorant (CI 42090 and CI 77007) have been assessed. As for the red colorant CI 16035 no information on allergic or other chronic effects has been found. As for the blue colorant CI 42090 allergy occur when ingested by particularly sensitive persons. No chronic effects have been observed. Based on this information it is assessed that the colorant CI 16035 and CI 42090 will probably not cause any health risks. As far as the blue colorant concerns CI 77007 it has only been possible to establish that the fact that the substance does not cause sensitisation, and it is therefore not possible to determine whether it may cause health risks.

- 4-hydroxybenzoic acid (CAS no: 99-96-7) is mildly skin irritating agent and moderate eye irritating. The substance has a low toxicity when ingested. Chronic effects have not been observed.
- Tributylacetyl citrate (CAS no: 77-90-7) has properties that may cause inflammation of the eyes. Other health effects are considered insignificant.
- Dimethyl phthalate (CAS no: 131-11-3) and dibutyl phthalate (CAS no: 84-77-2) have properties that may cause inflammation of the eyes, but presumably no chronic effects. Dibutyl phthalate is unwanted due to the risk of teratogenic and endocrine disrupting effects.

Conclusion

In 2003 fluorescent products such as carnivals makeup, hairspray, spray painting, decoration and textile colorants, stamp ink, slime- and plastic toys, signal tape, light sticks, textiles and various sport equipment such as compasses and watches in the Danish retail.

Analyses and health assessments have been made on selected products due to the fact that when using the following products there is a risk of direct exposure and/or children are the target group. The products in question are carnival makeup, hairspray, decoration and textile colorants, stamp ink, slime- and plastic toys, light sticks.

The conclusion on the health assessment on the detected substances with fluorescent effect is:

- Zinc sulphide, which has been detected in ink, decoration and textile colorants, makeup, and plastic toys, will not cause any health risks, as zinc sulphide/zinc compounds do not possess properties that may cause significant acute or chronic effects.
- Lanthanoides in luminous pigments (strontium-aluminium-complexes), detected in pearls, may cause a health risk, but the data is insufficient to reach to a final conclusion.

The conclusion on the health assessment on the detected substances that do not contain any fluorescent effect is:

- As for the blue colorant, CI 77007, noted in the declaration of content on the makeup and the hairspray, it is not possible to determine if it may cause any health problems due to the lack of information.
- Dimethyl phthalate, detected in the decoration colorant, makeup and hairspray, may cause inflammation of the eyes and it is suspected to have teratogenic effects. Compared to the predicted concentrations in the products the risk for human health effects is very low.

The present knowledge on health risks caused by products containing fluorescent substances is very limited. However, it can be proven that the actual illumination from fluorescent and phosphorescent substances does not cause any health risk. The emitted light beam will always have a longer

wavelength (that is less rich on energy) than the absorbed light, as a part of the absorbed radiation energy will be transformed to heat.

1 Introduktion

1.1 Formål

Formålet med projektet er at få et overblik over, hvilke fluorescerende stoffer der anvendes i udvalgte forbrugerprodukter, og vurdere om de kan udgøre en sundhedsmæssig risiko.

Projektet er gennemført i 2 faser.

- I fase 1 er etableret et overblik over hvilke fluorescerende produkttyper, der findes på det danske marked. Dernæst er der foretaget en videnindsamling om indhold ved kontakt til forhandlere, importører, producenter og brancheforeninger. Oplysninger på udvalgte produkter er underbygget ved kemiske analyser.
- I fase 2 er der foretaget en vurdering af udvalgte stoffers sundhedsmæssige egenskaber og muligheden for frigivelse af stofferne fra produkterne.

1.2 Typer af fluorescens

Der findes en lang række forbrugerprodukter, indeholdende stoffer, der under visse betingelser kan udsende lys. Sådanne stoffer kan opdeles i fluorescerende og phosphorescerende stoffer samt stoffer, der udsender lys under påvirkning af radioaktive stråler. Stoffer, der kan udsende lys som følge af en kemisk reaktion (chemiluminiscens), findes også i visse produkter (UK Department of Trade and Industry og Miljøstyrelsen).

Fluorescerende stoffer er kemiske forbindelser, der umiddelbart udsender lys under påvirkning af synligt eller ultraviolet lys, dvs. når stoffer *absorberer* indfaldende lys (Gilbert, A. og Baggott, 1991). Når lyspåvirkningen ophører, vil stoffets udstråling ophøre. Et velkendt eksempel er anvendelse af stempler på diskoteker m.m., der kun kan ses under en særlig UV-lampe. Fluorescens kan også induceres af synligt lys.

Phosphorescerende stoffer adskiller sig fra fluorescerende stoffer ved, at udstrålingen forløber over længere tid og kan fortsætte i en periode, efter at lyspåvirkningen er ophørt (Gilbert, A. og Baggott, 1991). Et eksempel er plasticstjerner o. lign., som kan opsættes i loftet, og som fremtræder selvlysende i en periode, efter at lyset er slukket. Der findes desuden produkter, der kan indeholde radioaktive grundstoffer, og som udsender lys som følge heraf (AccessScience, 2003). Et eksempel herpå er ure, hvis visere kan ses i mørke.

Chemiluminiscens forekommer, når to eller flere adskilte stoffer indgår i en passende kemisk reaktion, der frigiver energi i form af lys. Et eksempel på chemiluminiscens er såkaldte lysstave, der indeholder en væskefyldt ampul, omgivet af en anden væske. Ved en fysisk påvirkning af staven, knuses ampullen, så væskerne blandes, og staven fremstår "selvlysende" (UK Department of Trade and Industry og Miljøstyrelsen).

1.3 Fluorescerende stoffer

Fluorescerende stoffer er typisk ikke-flygtige organiske forbindelser. Den nøjagtige kemiske betegnelse for det fluorescerende stof er ofte ikke tilgængelig fra producenten. Det er i en del tilfælde opgivet, at der er tale om heterocycliske aromatiske forbindelser, indeholdende kvælstof. En del stoffer af denne type er mistænkt for at være kræftfremkaldende for mennesker (National Research 1981, California Environmental.1997).

Phosphorescerende stoffer i produkter er typisk metalsulfider, hvoraf zinksulfid er det mest almindelige. Calcium- og strontiumsulfid forekommer tillige. Metalsulfiderne aktiveres med andre metaller såsom kobber, mangan og lignende.

Plastrør og lignende (fx halsbånd), der kan give anledning til chemiluminiscens, indeholder bl.a. phthalater (UK Department, Miljøstyrelsen, 2001) og polycycliske aromatiske forbindelser (UK Department), der mistænkes for at være sundhedsskadelige. Det har været forbudt at sælge halsbånd af denne type i Danmark siden 1997 (Miljøstyrelsen, 2001).

Selvlysende ure, kompasser og lignende, der lyser uden påvirkning af lys og uden en forudgående kemisk reaktion, kan indeholde spor af det radioaktive grundstof Radium (AccessScience, 2003). Radium udsender radioaktiv stråling (alfa-partikler), der absorberes af et passende fast materiale, som oftest zinksulfid (AccessScience, 2003). Dette medfører at zinksulfid bliver energetisk anslået og efterfølgende udsender lys.

I det efterfølgende vil alle beskrevne systemer betegnes som "fluorescerende".

2 Beskrivelse af produkter

Der er indkøbt en række fluorescerende produkter. Produkterne er beskrevet i tabel 2.1.

Tabel 2.1: Produktbeskrivelse

Produkt navn	Produktbeskrivelse
1. Pink blæk	Blæk til stempler bruges på hånddryg i forbindelse med indgang på diskoteker. Lyser ved bestråling med UV-lys
2. Grøn blæk	
3. Gul blæk	
4. Frisbee	Selvlysende ved belysning med alm. lys
5. Sut	Ringen er selvlysende ved belysning med alm. lys
6. Glow slim	Grønt slim, selvlysende ved belysning med alm. lys
7. Peter Plys silhuetter	Plastikhæng, selvlysende ved belysning med alm. lys
8. Finger monsters	Figurer til at sætte på fingre, selvlysende ved belysning med alm. lys
10. Dekorationsfarve	Kan bruges på masker osv. Selvlysende ved belysning med alm. lys
11. Tekstilfarve	Selvlysende ved belysning med alm. lys
12. Perler	Selvlysende ved belysning med alm. lys
13. Orange makeup	Selvlysende ved belysning med alm. lys
14. Grøn makeup	Selvlysende ved belysning med alm. lys
15. Snowflakes	Plastophæng, selvlysende ved belysning med alm. lys
16. Gul hårspray	Selvlysende ved belysning med alm. lys
17. Grøn hårspray	Selvlysende ved belysning med alm. lys
19. Stort knæklys	Bruges som lyskilde. Lyser ved knækning
20. Lille knæklys	Stav, der lyser ved knækning. Bruges af fiskere
21. Kompas	Selvlysende ved belysning med alm. lys
23. Spraymaling	Selvlysende ved belysning med alm. lys
24. Signaltape	Selvlysende ved belysning med alm. lys. Bruges til opmærkning på fabrikker m.m.

3 Resultat af videnindsamling

3.1 Videnindsamling

Videnindsamling ved kontakt til forhandlere, importører, producenter, brancher og ved internetsøgninger er samlet i tabel 3.1. Der er lagt vægt på at få kendskab til det fluorescerende system. Det har i flere tilfælde ikke været muligt at få detaljerede oplysninger. Produkter hvorved direkte hudkontakt kan forekomme, er udvalgt til kemiske analyser. Det er produkter som er flydende, lavet af blødt gummi eller består af gas (spray). I tabel 3.1 er disse markeret med *.

Tabel 3.1: Indhold

Produkt	Varedeklaration/Kontakt til producenter m.fl.	Fluorescerende System
1. Pink blæk *	Glycerol, propan-1-2-diol	?
2. Grøn blæk *	Glycerol, propan-1-2-diol	?
3. Gul Blæk *	Glycerol, propan-1-2-diol	?
4. Frisbee	Petroleum, ethylacetat	?
5. Sut	Latexgummi, polypropylen, ZnS	ZnS
6. Glow slim *	ZnS	ZnS
7. Peter Plys Silhuetter	ZnS	ZnS
8. Finger Monsters *	ZnS	ZnS
10. Dekorationsfarve *	Vandbaseret	?
11. Tekstil farve *	ZnS	ZnS
12. Perler *	-	?
13. Orange makeup *	Bilag A	ZnS
14. Grøn makeup *	Bilag A	ZnS
15. Snowflakes	ZnS	ZnS
16. Gul hårspray *	Bilag A	?
17. Grøn hårspray *	Bilag A	?
19. Lightstick *	-	?
20. Trendy knæklys	Non-toxic/non-flammable	?
21. kompas	ZnS, Sr oxide aluminate	ZnS, Sr oxide aluminate
23. Spraymaling	Petroleum, ethylacetat	?
24. Signal tape	ZnS, Sr-Al pigmenter	ZnS, Sr-Al pigmenter

? = Videnindsamlingen gav ingen oplysninger om det fluorescerende system

3.2 Selvlysende komponenter

Som resultat af kontakt til forhandlere, producenter/importører og ved litteratursøgning er der fundet frem til følgende selvlysende komponenter:

Zinksulfid (ZnS, cas-nr. 1314-98-3)

◆ også ZnS:Cu evt også Si

Den fluorescerende effekt kan aktiveres ved at tilsætte kobber/silicium, der substitueres i ZnS krystal-gitteret og derved øger kvanteudbyttet.

Strontium- aluminiumpigmenter (www.jlkindustries.com). Disse komplekser exiteres af fx europium- og dysprosiumioner. Dvs. komplekserne skal tilføres energi for at virke fluorescerende.

◆ SrAl_2O_4 : Strontium-aluminium-oxid exiteres med Eu^{+2} , Dy^{+3} (grøn)

◆ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Strontium-aluminium-oxid exiteres med Eu^{+2} , Dy^{+3} (blå)

4 Analysemetoder

Til kvalitativ analyse af de udvalgte produkter er anvendt nedenstående teknikker.

- 1) Identifikation af uorganiske tilsætningsstoffer ved røntgenfluorescens spektrometri (EDXRF).
- 2) Kvalitativ identifikation af væsker og organiske tilsætningsstoffer ved gaschromatografi med massespektrometrisk detektion (GC-MS).

4.1 Identifikation af uorganiske tilsætningsstoffer

Der er udført screeningsanalyser for grundstoffer ved EDXRF-analyse med EDAX-udstyr af mærket EAGLE III på de aktuelle emner. Med denne teknik kan emner analyseres for grundstoffer med $Z > 11$, dvs. natrium og fremefter i det periodiske system. Detektionsgrænser er typisk 0,05 w/w% for de letteste elementer og $< 0,01$ w/w% for tunge elementer. Analyse er foretaget under vakuum for at opnå signal for lette grundstoffer.

4.2 Kvalitativ identifikation af væsker og organiske tilsætningsstoffer

Væsker/fast materiale opløses/ekstraheres med passende opløsningsmiddel. Fortyndinger og ekstrakter analyseres gaschromatografisk med massespektrometrisk detektion. Til identifikation af enkeltkomponenter anvendes MS NIST98 bibliotekssøgning. Til analyse anvendes GC-MS, kolonne og temperaturprogram som beskrevet herunder.

GC-MS	Thermoquest Finnigan Trace GC 2000
Kolonne	RTX-S w/Intergra-Guard: 15 meter; 0,25 mm ID; 0,25 μ m dF
Temperaturprogram	40 °C(1min) - 15° C/min - 270°C(3min)
Injektionstemperatur	40 °C
Detektionsgrænse	0,1 μ g/mL

5 Resultater

I dette afsnit gennemgås resultater af screening for grundstoffer og organiske tilsætningsstoffer, ved hhv. røntgen analyse og gaschromatografisk analyse med massespektrometrisk detektion.

5.1 Identifikation af uorganiske tilsætningsstoffer .

Resultaterne fra EDXRF røntgen analyse er vist i tabel 5.1 .

Tabel 5.1: Uorganiske stoffer fundet ved screening for grundstoffer

Produkt	Røntgen Resultater																			
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Sr	Zr	Eu	Dy	
1. Pink blæk				X		X	X	X	X	X		X								
2. Grøn blæk				X		X	X	X	X	X		X	X	X	X					
3. Gul Blæk				X		X	X	X	X	X		X		X						
6. Glow slim					X	X		X	X					X						
8. Finger Monsters				X		X	X							X						
10. Dekorationsfarve				X	X	X		X	X					X						
11. Tekstil farve				X		X			X					X						
12. Perler		X	X						X					X		X	X	X	X	X
13. Orange makeup	X					X								X						
14. Grøn makeup	X			X		X		X						X						
16. Gul hårspray						X				X										
17. Grøn hårspray					X	X				X										
19. Lightstick							X													

Af tabel 5.1 ses at der i størstedelen af produkterne findes svovl, calcium og zink, således at metalsulfider som zinksulfid og calciumsulfid er tilstede. I ét produkt, nr. 12 (perler), findes elementer som aluminium, strontium, zirkonium, europium og dysprosium, hvilket indikerer strontium-aluminiumforbindelser, som nævnt i afsnit 3.2. En bromforbindelse forekommer i nr. 2, Grøn blæk.

I hårspray nr. 16 og 17 identificeres titanium. Ifølge varedeklarationen stammer dette fra titanium dioxid, der anvendes som er et hvidt farvestof uden fluorescerende effekt. Svovl stammer fra flere af farvestofferne: Acid Yellow 3 (cas nr. 8004-92-0), Tatrazin (cas nr. 1934-21-0) og Acid blue (cas nr. 2650-18-2), se tabel 5.3. Røntgen resultaterne viser intet fluorescerende i disse produkter. I nr. 19 (Lightstick) påvises kun chlor og dermed fås ingen oplysninger om det fluorescerende system. I nr. 1 (pink blæk) påvises ikke zinksulfid som i nr. 2 og 3 (gul og grøn blæk), og dermed fås ikke oplysninger om det fluorescerende system.

Stoffer som zinksulfid, bromider og strontium-aluminium-forbindelser udvælges til sundhedsmæssig vurdering i kapitel 6.

5.2 Identifikation af organiske tilsetningsstoffer

Resultaterne fra kvalitativ gaschromatografisk analyse ses i tabel 5.2.

Tabel 5.2: Identificerede organiske komponenter

Produkt	Ekstraktions-/opløsnings-middel	Organiske komponenter	Cas. nr.
1. Pink blæk	Dichlormethan	-	-
2. Grøn blæk	Dichlormethan	-	-
3. Gul Blæk	Dichlormethan	-	-
6. Glow slim	Ethylacetat	Methylparaben	99-76-3
		4-hydroxy-benzoesyre	99-96-7
8. Finger Monsters	Dichlormethan	Tributyl acetyl citrate	77-90-7
10. Dekorationsfarve	Dichlormethan	Dimethylphthalate	131-11-3
11. Tekstil farve	Acetonitril	-	-
13. Orange makeup	Dichlormethan	Dimethylphthalate	131-11-3
14. Grøn makeup	Dichlormethan	Dimethylphthalate	131-11-3
16. Gul hårspray	Dichlormethan	Umættede kulbrinter	Identificeres ikke
17. Grøn hårspray	Dichlormethan	Umættede kulbrinter	Identificeres ikke
19. Lightstick	Dichlormethan	Dimethylphthalate	131-11-3
		Dibutylphthalate	84-74-2
		Trichlor-forbindelse	Identificeres ikke

'-' Ingen resultater ved kvalitativ GC-MS Screening

Af tabel 5.2 fremgår det, at følgende stoffer er identificeret i produkterne:

Organisk komponent	Cas.nr.
Methylparaben	99-76-3
4-hydroxy-benzoesyre	99-96-7
Tributyl acetyl citrate	77-90-7
Dibutylphthalate	84-74-2
Dimethylphthalate	131-11-3

Methylparaben og 4-hydroxybenzoesyre anvendes som konserveringsmidler i kosmetik og kan give anledning til allergi og hudirritation. Phthalaterne og tributyl acetyl citrate anvendes som blødgørere eller kan være baggrundsforurening fra råvarer, produktionsudstyr eller emballage. De fundne stoffer har ingen fluorescerende effekt. Da der ikke er identificeret flere stoffer, foretages sundhedsmæssig vurdering på alle 5 stoffer i kapitel 6.

5.3 Deklarerede farvestoffer

I tabel 5.3 ses farvestoffer fra varedeklARATIONER på 4 produkter (13. Orange makeup, 14. Grøn makeup, 16. Gul hårspray, 17. Grøn hårspray). Farvestofferne på deklARATIONERNE er angivet med CI-nummer. I tabellen er derfor angivet det kemiske navn, CAS-nummer og anden almindelig betegnelse for farvestoffet.

Det skal bemærkes, at det ikke fremgår af deklARATIONERNE, i hvilke mængder farvestofferne indgår.

Af tabel 5.3 fremgår det, at de tre først nævnte farvestoffer (CI 11710 (nr. 13+14), CI 15880 (nr. 13+14), CI 16035 (nr. 16+17)) er azo-forbindelser. I forhold til Kosmetikbekendtgørelsen må CI 11710 kun anvendes i produkter, som ikke er bestemt til at komme i berøring med slimhinderne.

Af de øvrige farvestoffer fremgår det af Kosmetikbekendtgørelsen, at CI 74260 (nr. 16) ikke må anvendes til produkter, der er beregnet til anvendelse omkring øjnene.

For de to chromholdige farvestoffer CI 77288 (nr. 16) og 77289 (nr. 13+14+16) er det anført, at disse ikke må indeholde chromat-ioner.

Alle de øvrige farvestoffer kan ifølge bekendtgørelsen anvendes i alle kosmetiske produkter. Der er ikke fundet dokumentation for at de deklarerede farvestoffer har fluorescerende effekt. Ved synsmæssig vurdering af hårspray nr. 16 og 17 karakteriseres farven som 'neon'-farve og ikke selvlysende.

Tabel 5.3 Deklarerede farvestoffer i produkterne 13, 14, 16 og 17

CI-nummer	Produkter	Kemisk navn	CAS-nr.	Bemærkninger
11710	13+14	2-((4-Chloro-2-nitrophenyl) azo)-N-(2-chlorophenyl)-3-oxobutanamid-e	6486-23-3	C.I. Pigment Yellow 3
15880	13+14	-Naphthalenecarboxylic acid, 3-hydroxy-4-((1-sulfo-2-naphthalenyl)azo)-, calcium salt (1:1)	6417-83-0	D&C Red No. 34
16035	16 + 17	2-Naphthalenesulfonic acid, 6-hydroxy-5-((2-methoxy-5-methyl-4-sulfophenyl)azo)-, disodium salt	25956-17-6	FD & C Red no. 40
19140	16 + 17	1H-Pyrazole-3-carboxylic acid, 4,5-dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophenyl)-4-((4-sulfophenyl)azo)-, trisodium salt	1934-21-0	FD & C Yellow no. 5 Tartrazine
42090	16 + 17	Ammonium, ethyl(4-(p-(ethyl(m-sulfobenzyl)amino)-alpha-(o-sulfophenyl) benzylidene)-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)(m-sulfobenzyl)-, hydroxide, inner salt, diammonium salt	2650-18-2	C.I. Acid Blue 9
45430	17	3',6'-Dihydroxy-2',4',5',7'-tetraiodospiro(isobenzofuran-1(3H),9'-(9H)xanthen)-3-one, disodium salt	16423-68-0	Erythrosine sodium FD and C Red 3
47005	16 + 17	2-(2-Quinoly)-1,3-indandione disulfonic acid disodium salt	8004-92-0	Acid yellow 3 C.I. D & C Yellow no. 10
74260	16	C.I. Pigment Green 7	1328-53-6	Phthalocyanine Green
77000	16 + 17	C.I. Pigment Green 7	1328-53-6	Phthalocyanine Green
77007	13+14 + 16	C.I. Pigment Blue 29	57455-37-5	Ultramarine blue
77266	16 + 17	Carbon black	1333-86-4	Pigment black 6 Pigment black 7
77288	16	Chrome oxide (Cr2O3)	1308-38-9	1308-38-9
77289	13+14 + 16	Chromic oxide hydrated	12001-99-9	Pigment green 18
77480	16 + 17	Gold powder	7440-57-5	Pigment metal 3
77891	16 + 17	Titanium dioxide	13463-67-7	Pigment white 6

5.4 Udvalgte stoffer

Ifølge aftale med Miljøstyrelsen udvælges fluorescerende stoffer som zinksulfid og strontium-aluminium-komplekser, samt nedenstående liste af stoffer, til sundhedsmæssig vurdering i kapitel 6. Det gøres opmærksom på at mængden af de fundne stoffer ikke kendes, da de er identificeret på baggrund af kvalitative analyser.

- Methylparaben
- CI 16035, 42090 og 77007
- 4-hydroxybenzoesyre
- tributylacetyl citrat
- dibutylphthalat og dimethylphthalat.

6 Vurdering af stoffer

Som nævnt i introduktionen kan fluorescerende stoffer udsende lys, enten ved at de påvirkes af synligt eller ultraviolet lys, eller ved at der sker en kemisk reaktion. Det stof, der skal lyse, skal tilføres energi og bringes på en anslået form, - det skal exiteres af noget. Zinksulfid kan exiteres af radium. Der er dog ikke fundet radium i de gennemførte analyser. Strontium-aluminiumkomplekser kan exiteres af lanthanoider. Strontium og aluminium er identificeret ved gennemførte analyser.

I den følgende vurdering er der lagt vægt at give en karakterisering af stofferne, samt at finde de mulige sundhedsmæssige data, der kan belyse forhold omkring hudkontakt, øjenkontakt og indtagelse samt eventuelle kroniske virkninger. Den sundhedsmæssige vurdering er foretaget på baggrund af de kvalitative analyser, og antagelser om forekommende mængder.

6.1 Zinksulfid

6.1.1 Identitet og fysisk/kemiske egenskaber

Zinksulfid har CAS-nr. 1314-98-3. Ofte betegnes stoffet C.I.Pigment White 5. Stoffets molekylformel er ZnS og dets molvægt er 97,46 gram/mol.

Zinksulfid er krystallinsk. Det findes på 2 krystalformer. Alpha-krystaller, der betegnes Wurtzit, er hexagonale krystaller. Beta-krystaller, der betegnes Sperialit, er kubiske krystaller. Begge krystalformer er farveløse.

Stoffets kogepunkt er 1185°C og smeltepunktet er 1700°C. Massefylden for alpha-krystaller er 3,99 og for beta-krystaller 4,10 (Lewis, R.J.1993).

Zinksulfid er uopløseligt i alkaliske væsker og opløseligt i fortyndede mineralske syrer. Alpha-formen har en opløselighed på 6,9 mg/liter vand, og beta-formen har en opløselighed på 6,5 mg/liter vand ved 18°C. (Weast, R.C. 1987-1988.)

6.1.2 Sundhedsmæssige egenskaber

Det har kun været muligt at indsamle ganske få oplysninger om stoffet. Zinksulfid er beskrevet i HSDB med få oplysninger. Endvidere er stoffet kort beskrevet i Safe Handling of Color Pigments (1993).

6.1.2.1 Akutte effekter

Det er anført, at zinksulfid har en meget lav giftighed. Ved indtagelse er LD_{50} større end 5000 mg/kg (uden at forsøget er nærmere specificeret). Indånding af støv fra pigmentet kan forårsage mekanisk irritation, og ved hud og øjenkontakt vil der kunne opstå irritationer (Safe Handling of Color Pigments, 1993).

I HSDB er refereret en artikel, hvor det eneste, der nævnes, er, at zinksulfid i golfbolde kan være farligt, når de går i stykker. Der er påpeget, at større mængder zinksulfid (uden angivelse af specifik mængde) kan give øjenirritationer og øjenskader (Grant, 1986). Dette antages dog ikke relevant i nærværende situation.

Andre oplysninger vedrørende irritationer af hud og øjne er ikke fundet.

Zinkforbindelser har en relativ lav giftighed ved indtagelse, dog kan opløselige salte i store mængder forårsage opkastning og diarre (Browning, E., 1969).

På Forbrugerstyrelsens hjemmeside (opdateret 08. september 2003) findes en udtalelse hvori følgende er anført: "Vores børn har fået forærende nogle selvlysende figurer, som lyser, når lyset i børneværelset er slukket. Hvad får figurerne til at lyse og er de farlige? Vi spurgte Miljøstyrelsen, der oplyser, at det er zinksulfid, der får figurerne til at lyse. Zinksulfid er ganske ufarligt. Uanset om figurerne lyser eller ej."

6.1.2.2 Kroniske effekter

Zinkforbindelser generelt er ikke anset for at være kræftfremkaldende (U.S. Environmental Protection Agency's Integrated Risk Information System, 2000).

Man har observeret, at unormal høj indtagelse af zink kan blive optaget i og udskilt fra kroppen i en årrække uden at forårsage symptomer eller skader på mave-tarm-kanal, nyrer eller andet (Hamilton, A. and H. L. Hardy, 1974).

Det har ikke været muligt at finde oplysninger, der afklarer, om zinksulfid kan give anledning til sensibilisering eller allergi. Da der ikke er rapporteret om nogle af disse effekter i HSDB eller IRIS antages det, at stoffet ikke forårsager disse effekter.

6.1.2.3 Samlet vurdering

Det forudsættes her, at personer primært kommer i kontakt med stoffet ved påsmøring af creme, der indeholder stoffet.

Mængden af zinksulfid i de undersøgte prøver er ikke kendt. Dog vurderes det, at stoffet antagelig ikke vil medføre sundhedsmæssige problemer, da zinksulfid og zinkforbindelser ikke besidder egenskaber, der fører til væsentlige akutte eller kroniske skader.

6.2 Strontium-aluminium-komplekser

Strontium-aluminiumkomplekser forekommer på flere former. De er forbindelse af strontium, aluminium og ilt. For at fluorescere exiteres de af lanthanoider som fx Europium, Dysprosium og Neodymium. Komplekser der er fundet ved internetsøgning (www.jlkindustries.com) er følgende

Strontium-aluminium-oxid: SrAl_2O_4 , der exiteres med Eu^{+2} og Dy^{+3}
 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, der exiteres med Eu^{+2} og Dy^{+3}

Det har ikke været muligt at identificere de nævnte komplekser med fx CI-nummer eller CAS-nummer.

I det følgende foretages en screening af de sundhedsmæssige forhold med enkelte ioner, der indgår i komplekserne.

6.2.1 Strontium

Strontium er et alkalimetall, der primært vil optræde som ionen Sr^{2+} . Det antages, at det her drejer sig om den ikke-radioaktive strontium (molvægt 87) i modsætning til den radioaktive strontium-90, og derfor er der fokuseret på strontium-87.

Den gennemsnitlige daglige indtagelse (ADI) af Sr-87 er angivet til 2 mg (Beliles RP; 1994).

Strontiumoxider og -hydroxider er moderat alkaliske forbindelser (Lewis, 1996).

Akut forgiftning af laboratoriedyr medførte øget spytafsondring, opkastning, kolik og diarre. Hos rotter medførte indtagelse død på grund af åndedrætsbesvær og for katte død på grund af hjertestop. Forsøget angiver ikke, hvilke doser der er anvendt (National Research Council., 1981).

I et andet ældre studie er NOAEL og LOAEL bestemt for rotter. NOAEL er bestemt til 525 mg/kg pr. dag og LOAEL til 633 mg/kg pr. dag (Storey E, 1961).

Der er ikke fundet oplysninger om strontiums eventuelle kroniske effekter.

6.2.2 Aluminium

Aluminium forekommer almindeligvis som aluminiumoxid med CAS-nr. 1344-28-1 og molekylformel Al_2O_3 . Det følgende bygger på en datasøgning for aluminiumoxid.

I forbindelse med aluminium og aluminiumoxid er der i de fundne data primært fokuseret på indånding af støv og andre partikler indeholdende aluminiumoxid og andre stoffer. I nærværende situation er dette ikke relevant.

Aluminiumoxid i opløsninger er sjældent irriterende, men det tørre pulver kan medføre inflammationer eller ætsninger af hud og slimhinder. Ved indtagelse af koncentrerede opløsninger eller som fast stof vil mund, svælg og mave/tarmsystem kunne blive kraftigt irriteret og medføre utilpashed, opkastning, mavesmerter og diarre (Thienes, C. and T.J. Haley, 1972).

Anvendelse af gryder og pander af aluminium vil øge aluminiumsindtaget. Det samme vil forskellige typer håndkøbsmedicin. En øget indtagelse på fra 25 mg pr. dag til over 1 gram er ikke ualmindeligt (Friberg, L. *et al.*, 1986).

En anden undersøgelse estimerer den daglige indtagelse af aluminium til at ligge på 30-50 mg (Bjorksten JA, 1982).

For de nævnte mængder indtaget aluminium er det ikke anført om det giver sundhedsmæssige effekter ved en øget indtagelse.

Der er ikke fundet data, der tyder på, at aluminiumoxid ved hud eller øjenkontakt skulle give anledning til langtidseffekter.

Ud fra ovenstående sparsomme oplysninger vurderes det, at aluminiumoxid, som det forekommer i farvekomplekserne i produkterne, ikke indebærer nogen væsentlig sundhedsmæssig risiko, da stoffet er blandet op i en væske eller pasta og derfor ikke antages at kunne blive indåndet.

6.2.3 Europium, dysprosium og neodymium

6.2.3.1 Egenskaber

De sjældne jordmetaller eller lanthanoiderne omfatter blandet andet europium, dysprosium og neodymium. Hirano og Suzuki (1996) har undersøgt disse tre stoffers giftighed og visse andre stoffer.

Det er blandt andet anført, at den lethale dosis for oral eller interperitoneal indgivelse ligger på fra 10 til 700 mg/kg afhængig af stoffet og dyrearten.

Man har ikke fundet indikationer for kræftfremkaldende egenskaber ved dyreforsøg eller mutagenicitet i bakterietest. Lanthanoiderne har vist reprotoxiske effekter i form af mindre fødselsvægt, men ikke teratogene effekter.

Ogawa *et al.*, 1995, har gennemført undersøgelser med europiumchlorid. I et 28-dages rottforsøg blev det vist, at oral indgivelse på 200 mg mg/kg/dag og mere førte til vægttab. Ved indgivelse af 1000 mg/kg/dag blev konstateret skader og irritationer på mave/tarmsystemet.

I søgningen efter oplysninger vedrørende sundhedsmæssige effekter blev der ikke fundet oplysninger om lanthanoidernes irriterende effekter ved kontakt med hud og øjne. Det er heller ikke afklaret, om stofferne kan optages gennem huden, eller om de kan give anledning til allergiske reaktioner.

Det tyder på, at lanthanoiderne har en akut giftighed på over 10 mg/kg, hvilket vil betyde, at de på baggrund af dette skal klassificeres giftige.

6.2.3.2 Vurdering

Det har ikke været muligt at finde data for NOAEL eller fx TDI for de tre stoffer. Hvis der tages udgangspunkt i en LD₅₀ for rotter oral på 10 mg/kg og en sikkerhedsfaktor på 1000 vil NOAEL ligge på et niveau, der er mindre end 10 µg/kg. Antages det at et barn vejer 10-20 kg bør indtagelsen være mindre en 0,1 mg pr. dag.

Såfremt det antages, at der anvendes 10 gram af en creme eller lignende, og at denne indeholder 1% farvepigmenter, vil der være 100 mg farvepigment.

I pigmentet: SrAl₂O₄, der existeres med Eu⁺² og Dy⁺³ vil den samlede molvægt være på 521 gram, og lanthanoiderne vil udgøre 60%. Ud af 100 mg farvepigment vil lanthanoiderne således udgøre 60 mg. Hvis det indtages af et barn, kan det udgøre en sundhedsmæssig risiko.

I pigmentet : Sr₄Al₁₄O₂₅, der existeres med Eu⁺² og Dy⁺³ vil den samlede molvægt være på 1443 gram, og lanthanoiderne udgør 22%. Ud af de 100 mg farvepigment vil lanthanoiderne således udgøre 22 mg. Andelen af lanthanoider er mindre end for det ovennævnte pigment, men begge vil kunne udgøre en sundhedsmæssig risiko.

.

Sættes NOAEL til 0,01 mg/kg legemsvægt pr. dag, som anført ovenfor, og sættes et barns vægt til 15 kg vil en acceptabel indtagelse være 0,15 mg pr dag. Antages det, at farvepigmentet indeholder 50% lanthanoider, vil et acceptabelt indtag af farvepigment være på 0,3 mg pr. dag. Såfremt cremen indeholder 1% farvepigment vil en acceptabel indtagelse af cremen være 30 mg pr. dag. Såfremt cremen indeholder 0,1% farvepigment vil niveauet for acceptabel indtagelse ligge på omkring 300 mg/dag.

Som det fremgår af ovenstående er der risiko for sundhedsmæssige effekter selv ved indtagelse af mængder væsentligt under 1 gram creme.

6.2.4 Samlet vurdering

Det er yderst vanskeligt at vurdere den sundhedsmæssige betydning af farvepigmentkomplekserne, når mængden ikke kendes. Dertil kommer, at oplysningerne om de fundne stoffer er yders sparsomme.

Det vurderes, at stofferne strontium og aluminium ikke giver bidrag til sundhedsfaren af betydning. Det vurderes, at lanthanoiderne, europium, dysprosium og neodymium kan medføre en sundhedsmæssig risiko, hvis disse stoffer indtages selv i meget små mængder.

Det har ikke været muligt at vurdere risikoen for irritationer og allergi forårsaget af lanthanoiderne på grund af manglende data..

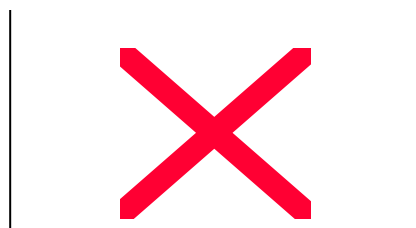
6.3 Øvrige stoffer

6.3.1 Methylparaben

Methylparaben er beskrevet i rapporten "Kortlægning af kemiske stoffer i fastelavns- og teatersminke", nr. 5/2002 (Petersen *et al.*, 2002). Fra denne rapport er de sundhedsmæssige forhold omkring stoffet resumeret.

6.3.1.1 Identitet

Methylparaben har CAS-nr. 99-76-3 og molekylformlen $C_8H_8O_3$. Molvægten er 152,15 gram/mol, og stoffets struktur er en methylester af 4-hydroxybenzoesyre som vist:



Stoffets smeltepunkt er 131°C og dets kogepunkt er 270-280°C (O'Neil, MJ *et al.*, 2001).

6.3.1.2 Sundhedsmæssige forhold

Methylparaben er ikke optaget på listen over farlige stoffer. Stoffet er medtaget i Kosmetikbekendtgørelsen. I kosmetik er det tilladt at anvende 0,4% og sammen med andre parabener i alt 0,8%.

Methylparaben er tilladt som antioxidant og konserveringsmiddel i fødevarer. Det er tilladt at tilsætte op til 300 mg/kg for methyl-, ethyl- og propylparaben.

Methylparaben har en meget lav akut giftighed (LD_{50} over 5000 mg/kg). EU-kommissionen har fastsat en ADI på 10 mg/kg legemsvægt. Der er ligeledes foreslået en NOAEL for parabener under et på 1000 mg/kg legemsvægt.

Der er ikke påvist mutagene eller kræftfremkaldende effekter. Man har set fosterskadende effekter ved meget høje koncentrationer (LOAEL ca. 9000 mg/kg legemsvægt).

Det er vist, at methylparaben ikke giver anledning til irritationer ved kontakt med intakt hud. Ved øjenkontakt er der konstateret ikke vedvarende irritationer. Det samme er gældende for indtagelse. Parabener er så godt som ikke sensibiliserende overfor normal hud. LOAEL for kontakt med normal hud ligger over den tilladte koncentration i kosmetik.

6.3.1.3 Vurdering

Det vurderes på baggrund af ovenstående, at såfremt grænsen for indhold i kosmetik overholdes vil methylparaben ikke medføre nogen sundhedsmæssig risiko.

6.3.2 CI 16035, 42090 og 77007

De tre farvestoffer er beskrevet i rapporten "Kortlægning af kemiske stoffer i fastelavns- og teatersminke", nr. 5/2002 (Petersen *et al.*, 2002). Fra denne rapport er de sundhedsmæssige forhold omkring stofferne resumeret.

6.3.2.1 CI 16035

Farvestoffet CI 16035 har CAS-nr. 25956-17-6 og den kemiske betegnelse 2-Naphthalenesulfonic acid, 6-hydroxy-5-((2-methoxy-5-methyl-4-sulfophenyl)azo)-, disodium salt. Farvestoffet kendes blandt andet også under betegnelsen FD & C Red no. 40.

Stoffets sumformel er $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S$ og dets molvægt er 469,4 g/mol.

Estimerede værdier for smeltepunkt er fundet til 350°C, og kogepunkt er estimeret til 872°C.

Stoffet er tilladt som farvestof i fødevarer. Maksimalværdien er 500 mg/kg for en række farvestoffer i alt. Farvestoffet er tilladt i alle kosmetiske produkter.

Der foreligger yderst sparsomme relevante oplysninger om farvestoffet. Der foreligger ingen oplysninger om akut giftighed, og der er ikke rapporteret forekomst af allergi.

Det antages, at stoffet ikke er mutagen, da stoffet er blevet testet negativt i en Ames test. En test har ikke vist bivirkninger på drægtige rotter ved oral dosering af op til 1000 mg/kg.

Der foreligger ingen oplysninger vedrørende kræft og organskader.

Det antages, at NOAEL for farvestoffet er over 1000 mg/kg legemsvægt.

6.3.2.2 CI 42090

Farvestoffet CI 42090 har CAS-nr. 2650-18-2 og den kemiske betegnelse ammonium, ethyl(4-(p-(ethyl(m-sulfobenzyl)amino)-alpha-(o-sulfophenyl)benzylidene)-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)(m-sulfobenzyl)-, hydroxide, inner salt, diammonium salt. Farvestoffet kendes blandt andet også under navnet C.I. Acid Blue 9.

Stoffet har molekylformlen $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ og molekylvægten 792,8 g/mol.

Stoffets smeltepunkt er angivet til 283°C, og kogepunktet er estimeret til 1184°C.

Stoffet er tilladt som farvestof i fødevarer. Maksimalværdien er 500 mg/kg for en række farvestoffer i alt. Farvestoffet er tilladt i alle kosmetiske produkter. Der er fastsat en ADI på 12,5 mg/kg legemsvægt.

Stoffet virker irriterende på huden hos mennesker, og test på kaniner viser irritationer af øjne. Af rapporten om fastelavns- og teatersminke (5/2002) er der dog ikke angivet hvilke mængder eller koncentrationer, der kan forårsage en effekt.

Der er set allergi hos særligt følsomme personer ved indtagelse af stoffet. Der er ikke konstateret andre kroniske effekter.

Det er vurderet, at NOAEL kan estimeres til 2000 mg/kg legemsvægt.

6.3.2.3 CI 77007

Farvestoffet CI 77007 har CAS-nr. 57455-37-5. Stoffet betegnes C.I. Pigment Blue 29 eller Ultramarine Blue.

Stoffet har molekylformlen $Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$ og molekylvægten 971,5 g/mol. Yderligere oplysninger om stoffets identifikation foreligger ikke.

Stoffet er ikke tilladt i fødevarer, men er tilladt i alle kosmetiske produkter.

Stoffet er yderst sparsomt beskrevet. Det eneste, man har kunne konstatere, er, at CI 77007 ikke synes at kunne fremkalde kontaktallergi.

6.3.2.4 Samlet vurdering

Alle trefarvestoffer er tilladt til kosmetiske produkter. Farvestofferne CI 16035 og CI 42090 er også tilladt som tilsætning i fødevarer.

For det røde farvestof CI 16035 er det fastsat en NOAEL på 1.000 mg/kg legemsvægt. Der foreligger ingen oplysninger om irritationer, allergi eller andre kroniske effekter.

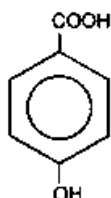
For det blå farvestof CI 42090 er der estimeret en NOAEL på 2000 mg/kg legemsvægt. Der er set allergi hos særligt følsomme personer ved indtagelse af stoffet. Der er ikke konstateret andre kroniske effekter.

For det blå farvestof CI 77007 har det kun været muligt at konstatere, at stoffet antagelig ikke medfører sensibilisering.

På baggrund af ovenstående kan det vurderes, at farvestofferne CI 16035 og CI 42090 antagelig ikke vil give anledning til sundhedsmæssige problemer. For CI 77007 er det ikke muligt at afgøre, om der kan forekomme sundhedsmæssige problemer.

6.3.3 4-hydroxybenzoesyre

Stoffet 4-hydroxybenzoesyre har CAS-nr. 99-96-7. Stoffet betegnes også ofte p-salicylsyre. Stoffets molekylformel er $C_7H_6O_3$ og molvægten er 138,12 gram/mol. Stoffets struktur er:



Stoffet er tilladt til kosmetik. Det er angivet, at 4-hydroxybenzoesyre samt salte og estre heraf med undtagelse af benzylestre må tilsættes med maksimalt 0,4% for en syreester og 0,8 % for esterblandinger.

Stoffet anvendes som smagsstof (FAO/WHO, 2003). Her er det anført, at der ikke er nogen betænkelighed ved det almindeligt anvendte niveau, når stoffet anvendes som smagsstof.

Der er rapporteret to forsøg, hvor man har gennemført Ames test. Disse viser, at der ikke er nogen mutagene effekter ved doser på 100-5000 $\mu\text{g/ml}$ (Mikulasova og Bohovicova, 2000).

4-hydroxy-benzoesyre er beskrevet OECD's rapport fra 2000 om stoffet (UNEP, 2000). I rapporten er anført at stoffet har en LD_{50} , oral, rotte på mere end 2000 mg/kg. Stoffet er mildt irriterende ved hudkontakt og moderat irriterende ved øjenkontakt og er sensibiliserende i mild grad.

Stoffet er blevet testet i et rotteforsøg med det formål at afdække giftighed og reproduktionsskader. Rotter fik indgivet 40, 200 og 1.000 mg/kg/dag. Dette medførte irritationer i luftvejene og små ændringer i blodet uden at forårsage blivende effekter og organændringer. Der var ingen tegn på sundhedsmæssige påvirkninger efter gentagne påvirkninger ved den højeste dosis på 1.000 mg/kg.

Reproduktionsskader blev ikke observeret ved doser på 1.000 mg/kg/dag. Stoffet er ikke geno-toksisk, baseret på negative resultater af bakterietest. Test på mus viste respons overfor østrogen.

På baggrund af ovenstående forsøg har man fastsat NOEL til 1.000 mg/kg/dag i forhold til gentagne påvirkninger og reproduktionsskader.

Antages det, at den tilsatte mængde ligger under grænsen i kosmetikbekendtgørelsen, vil der højst være et indhold på 0,4% svarende til 4 mg/gram creme. Hvis et barn indtager 10 gram creme vil indtagelsen blive på 40 mg 4-hydroxybenzoesyre, hvilket svarer til ca. 3 mg/kg legemsvægt og derfor langt under den anførte NOEL på 1.000 mg/kg/dag.

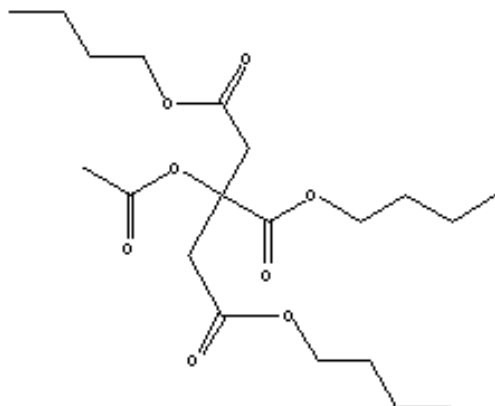
6.3.4 Tributylacetyl citrat

6.3.4.1 Identitet

Stoffet tributylacetyl citrat har CAS-nr. 77-90-7. Stoffet har sumformlen $C_{20}H_{34}O_8$ og en molvægt på 402,88 gram/mol.

Stoffets smeltepunkt er på -80°C . Kogepunktet er ved 1 mmHg bestemt til $172-174^{\circ}\text{C}$ (Clayton og Clayton, 1993-94).

Stoffets struktur er vist i det følgende.



Stoffet anvendes almindeligvis som blødgører, men kan også anvendes som smagsstof.

6.3.4.2 Sundhedsfare

De sundhedsmæssige forhold omkring tributylacetyl citrat er beskrevet i Miljøprojekt No. 590, Environmental and Health Assessment of Alternatives to Phthalates and to flexible PVC (Stuer-Lauridsen *et al.*, 2001). Det efterfølgende er et resumé af denne rapport.

Tributylacetyl citrat har en meget lav akut giftighed. LD_{50} i rotter er blevet bestemt til 31,4 gram pr. kg legemsvægt.

Det er fundet, at stoffet ikke er hudirriterende og ikke forårsager allergi. Moderat øjenirritationer er konstateret.

I de oplysninger, der er fundet om tributylacetyl citrat, er der ikke noget, der tyder på, at stoffet er mutagent. En eventuel kræftisiko kan ikke vurderes ud fra det foreliggende materiale.

En værdi for NOAEL på 100 mg/kg legemsvægt pr. dag blev bestemt ud fra et forsøg med rotter, hvor haematologiske og biokemiske ændringer samt forøget levervægt blev konstateret ved høje doser.

6.3.4.3 Vurdering

Det vides ikke, i hvilke mængder stoffet anvendes i de relevante produkter.

Hvis det forekommer i 1-5 % af et produkt, og der anvendes omkring 10 gram produkt, vil tributylacetyl citrat udgøre 100 til 500 mg.

Anvendes stoffet som blødgører kan der tilsættes i størrelsesordenen 25%.
Anvendes der omkring 10 gram produkt, vil tributylacetyl citrat udgøre 2,5 gram.

Et acceptabelt indtag for et barn på 15 kg vil være 1.500 mg pr. dag. Det vil være urealistisk at forudsætte, at hele mængden af det anvendte produkt indtages. Derfor antages det, at der ikke vil blive indtaget mængder, der ligger over NOAEL.

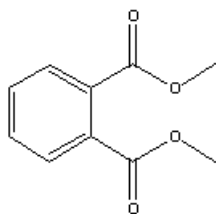
Det er væsentligt at stoffet ikke forårsager hudirritationer og allergier. Stoffet kan medføre øjenirritationer, men det vil også være afhængigt af, hvilke andre stoffet produktet består af.

Samlet set vil der være risiko for irritationer ved øjenkontakt. Andre sundhedsmæssige påvirkninger anses for minimale.

6.3.5 Dimethylphthalat

6.3.5.1 Identifikation

Dimethylphthalat (DMP) har CAS-nr. 131-11-3. Stoffets molekylformel er $C_{10}H_{10}O_4$, og dets molvægt er 194,2 gram/mol. Stoffet bliver også kaldt 1,2-benzen dicarboxylsyre dimethylester.



DMP har et smeltepunkt på 5,5 °C og et kogepunkt på 283,7 °C.
Damptrykket er på 0,003 mmHg og opløseligheden i vand ligger på 4.000 mg/liter.

Stoffet kan anvendes som blødgører eller som opløsningsmiddel for visse farvestoffer.

DMP er beskrevet i et IUCLID-Dataset (European Chemicals Bureau, 2000). Af dette fremgår det at DMP ikke er akut giftigt, da de anførte data for LD_{50} ligger noget over 2000 mg/kg. For optagelse gennem huden ligger de angivne $LD(D)_{50}$ over 2000 mg/kg. DMP kan føre til skader på centralnervesystemet, når det indtages (Budavari, 1996). Prager (1996) anfører ligeledes, at DMP kan medføre brændende irritationer af mund og spiserør fulgt af opkastning og diarré

DMP er ikke anset for at være hudirriterende og optages ikke gennem huden (Budavari, 1996). Af IUCLID fremgår det ligeledes at stoffet ikke er hudirriterende, men kan være øjenirriterende. Grant (1986) anfører at øjenkontakt med DMP medfører betydelige smerter, men forårsager ingen eller kun begrænsede skader (Grant 1986).

A IUCLID fremgår det at stoffet ikke er sensibiliserende.

Ud fra et 21 dages forsøg, hvor man undersøgte lipid-metabolismen, blev LOAEL fastsat til 500 mg/kg ved oral optagelse for rotter. I et 90 dages forsøg

med kaniner, hvor hudoptagelse og skader på leveren blev undersøgt, blev NOAEL fastsat til 1200 mg/kg og LOAEL til 2400 mg/kg.

Der har ikke været basis for vurdering af kræftfremkaldende egenskaber for både DMP på grund af manglende oplysning (U.S. Environmental Protection Agency's Integrated Risk Information System (IRIS)).

I IUCLID er refereret forskellige forsøg til at afdække fosterskadende egenskaber. Den laveste NOAEL der er angivet ligger over 400 mg/kg legemsvægt.

6.3.5.2 Vurdering

Af de ovenstående data ses det, at DMP antagelig ikke giver irritationer ved hudkontakt. Kontakt med øjnene kan forårsage irritationer, men vil antagelig ikke forårsage blivende skader.

Hvis DMP forekommer i 1-5 % af et produkt, og der anvendes omkring 10 gram produkt, vil stoffet udgøre 100 til 500 mg.

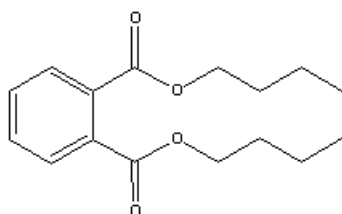
Anvendes stoffet som blødgører kan der tilsættes i størrelsesordenen 25%.
Anvendes der omkring 10 gram produkt, vil DMP udgøre 2.500 mg.

Et acceptabelt indtag for et barn på 15 kg vil være 6.000 mg pr. dag. Det vil være urealistisk at forudsætte, at hele mængden af det anvendte produkt indtages. Derfor antages det, at der ikke vil blive indtaget mængder, der ligger over NOAEL.

Phthalater i kosmetik og forskellige former for cremer og farver, der anvendes af børn, er problematisk på grund af risikoen for fosterskadende effekter. Phthalater i legetøj til børn under 3 år er forbudt.

6.3.6 Dibutylphthalat

Dibutylphthalat (DBP) har CAS-nr. 84-74-2. Stoffet har molekylformlen $C_{16}H_{22}O_4$ og molvægten 278,3 gram pr. mol. Stoffet bliver også kaldt 1,2-benzen dicarboxylsyre dibutylester.



DBP's smeltepunkt er $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ og dets kogepunkt er $340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Stoffet har et meget lavt damptryk på 2×10^{-5} mmHg og en vandopløselighed på 13 mg/liter.

DBP er klassificeret giftigt og miljøskadeligt med følgende klassificering:

Rep2; R61: Kan skade barnet under graviditeten

Rep3; R62: Mulighed for skade på forplantningsevnen

N; R50: Meget giftig for organismer, der lever i vand.

Stoffet kan anvendes som blødgører til plast og som opløsningsmiddel for farvestoffer og visse gummytyper.

DBP er beskrevet i Environmental Health Criteria, no 189 og i EU's Risk assessment Report, nr. 29.

Den akutte toksicitet for DBP er lav. Forsøg med rotter varierer fra 8 til 20 g/kg og den dermale akutte toksicitet for kaniner ligger på over 4 g/kg. For DBP er det anført, at akutte skader på mus viser sig som lav aktivitet, åndedrætsbesvær og manglende koordineringsevne. DBP anses ligeledes for ikke at forårsage overfølsomhed (Environmental Health Criteria no. 189).

Test i laboratoriet med rotter indikerer, at DBP hurtigt absorberes fra mave/tarmsystemet og primært fordeles til lever og nyrer hos rotter. Stoffet udskilles via urin som metabolitter efter indtagelse (Environmental Health Criteria no. 189).

Der er anført forskellige værdier for NOAEL og LOAEL i EU's risikovurdering. Her konkluderes det at man på baggrund af alle tilgængelige studier foreslår en LOAEL på 52 mg/kg legemsvægt baseret på reproduktionsskadelige effekter i et 2-generationsforsøg.

De effekter, der er set efter udsættelse for DBP, ligner dem, der er set for andre phthalater, og som omfatter fosterskader og effekter på testikler. (Environmental Health Criteria no.189). Det er blandt andet anført, at PBP er fosterskadelig ved indtagelse af høje doser, men der er ingen nærmere angivelse af størrelsen af disse doser. Stofferne er endvidere mistænkt for hormonforstyrrende effekter.

Der har ikke været basis for vurdering af kræftfremkaldende egenskaber for DBP på grund af manglende oplysning (U.S. Environmental Protection Agency's Integrated Risk Information System (IRIS)).

6.3.6.1 Vurdering

Af de ovenstående data ses det, at DBP ikke giver irritationer ved hudkontakt. Kontakt med øjnene kan forårsage irritationer.

Hvis DBP forekommer i 1-5 % af et produkt, og der anvendes omkring 10 gram produkt, vil stoffet udgøre 100 til 500 mg.

Anvendes stoffet som blødgører kan der tilsættes i størrelsesordenen 25%.
Anvendes der omkring 10 gram produkt, vil DBP udgøre 2.500 mg.

LOAEL er for DBP bestemt til 52 mg/kg legemsvægt. Sættes NOAEL til 10% af denne værdi vil NOAEL ligge på et niveau omkring 5 mg/kg. Et acceptabelt indtag for et barn på 15 kg vil være 75 mg pr. dag.

En indtagelse på 75 mg DBP pr. dag svarer til i størrelsesordenen 1 til 5 gram produkt for lave koncentrationer af DBP (1-5%) og 0,1-0,5 gram produkt for produkter med højt indhold af DBP.

Der kan derfor være sundhedsmæssige risici forbundet med at anvende produkter med DBP, når børn leger med disse og det er muligt at de kan indtage selv små mængder af produktet.

Phthalater i kosmetik og forskellige former for cremer og farver, der anvendes af børn, er problematisk på grund af risikoen for fosterskadende effekter. Phthalater i legetøj til børn under 3 år er forbudt.

6.4 Samlet vurdering

I Tabel 6.1 er de væsentligste vurderinger for de undersøgte stoffer samlet. Af tabellen fremgår det, at:

- Lanthanoiderne i de selvlysende farvepigmenter kan udgøre et sundhedsmæssigt problem, men der mangler data for at opnå en endelig afklaring.
- Det blå farvestof, CI 77007 vil muligvis kunne forårsage sundhedsmæssige problemer, men dette har ikke kunnet afklares på grund af datamangel.
- Dibutylphthalat forårsager irritationer af øjne og er mistænkt for fosterskadende effekter. Indtagelse af selv meget små mængder kan give anledning til sundhedsmæssige problemer.

Tabel 6.1 Oversigt over sundhedsmæssige vurderinger for udvalgte stoffer

Stof	CAS-nr.	Fluorescerende	Vurdering
Zinksulfid CI Pigment White 5	1314-98-3	Ja	Stoffet vil antagelig ikke medføre sundhedsmæssige problemer, da zinksulfid/zinkforbindelser ikke besidder egenskaber, der fører til væsentlige akutte eller kroniske skader.
Strontium- aluminium- komplekser	Kan ikke angives	Ja	Det vurderes, at stofferne strontium og aluminium ikke giver bidrag til sundhedsfaren af betydning. Det vurderes, at lanthanoiderne, europium, dysprosium og neodymium kan medføre en sundhedsmæssig risiko, hvis disse stoffer indtages. Det har ikke været muligt at vurdere risikoen for irritationer og allergi forårsaget af lanthanoiderne.
Methylparaben	99-76-3	Nej	Det vurderes, at såfremt grænsen for indhold i kosmetik overholdes, vil methylparaben ikke medføre nogen sundhedsmæssig risiko.
Farvestofferne CI 16035, 42090 og 77007	25956-17- 6 2650-18- 2 57455-37- 5	Nej	Det vurderes, at farvestofferne CI 16035 og CI 42090 antagelig ikke vil give anledning til sundhedsmæssige problemer. For CI 77007 er det ikke muligt at afgøre, om der kan forekomme sundhedsmæssige problemer.
4-hydroxy- benzoesyre	99-96-7	Nej	Stoffet er mildt hudirriterende og moderat øjenirriterende. Stoffet har i øvrigt en lav giftighed ved indtagelse og kroniske effekter er ikke observeret.
Tributylacetyl citrat	77-90-7	Nej	Der vil være risiko for irritationer ved øjenkontakt. Andre sundhedsmæssige påvirkninger anses for minimale.
Dimethylphthalat	131-11-3	Nej	DMP kan være øjenirriterende. Stoffet er mistænkt for at være fosterskadende. Sammenlignes de mængder, stoffet må forventes at forekomme i med NOAEL vil den sundhedsmæssige risiko dog være minimal.
Dibutylphthalat	84-74-2	Nej	DBP kan give irritationer ved øjenkontakt. DBP i kosmetik og forskellige former for cremer og farver er problematisk på grund af risikoen for fosterskadende effekter. Selv meget små mængder kan give sundhedsmæssige effekter

Referenceliste

AccessScience <http://www.accessscience.com> McGraw-Hill 2003.

Bekendtgørelse om kosmetiske produkter, nr. 594 af 6. juni 2000.

Beliles RP; p. 1880 in Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. 4th Ed, Vol II, Part C. Clayton GD and Clayton FE, eds. NY,NY: John-Wiley and Sons, Inc (1994).

Bjorksten JA; Comp Therapy 8: 73-6 (1982).

Browning, E. Toxicity of Industrial Metals. 2nd ed. New York: Appleton-Century-Crofts, 1969.

Budavari, S. (ed.). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 1996. 550.

Budavari, S. (ed.). The Merck Index - Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Rahway, NJ: Merck and Co., Inc., 1989. 1324.

California Environmental Protection Agency, *Evidence on the Carcinogenicity of Quinoline and Its Strong Acid Salts*, 1997,
http://www.oehha.ca.gov/prop65/hazard_ident/pdf_zip/quinolin.pdf

Clayton, G.D., F.E. Clayton (eds.) Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Volumes 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F: Toxicology. 4th ed. New York, NY: John Wiley & Sons Inc., 1993-1994. 3058.

Environmental Health Criteria 189: Di-n-butyl phthalate. pp. 17-23 (1997) by the International Programme on Chemical Safety (IPCS) under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation and the World Health Organization.

European Chemicals Bureau, 2000 : IUCLID Dataset for dimethyl phthalate

EU's Risk Assessment Report no. 29: Dibutylphthalat, final report 2003

FAO/WHO Expert Committee on Food Additives : Summary of Evaluations Performed : 4-HYDROXYBENZOIC ACID: 11 Mar 03.

Friberg, L., Nordberg, G.F., Kessler, E. and Vouk, V.B. (eds). Handbook of the Toxicology of Metals. 2nd ed. Vols I, II.: Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1986.

Gilbert, A. og Baggott, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Science Ltd, Oxford UK, 1991.

Gilman, A.G., T.W. Rall, A.S. Nies and P. Taylor (eds.). Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics. 8th ed. New York, NY. Pergamon Press, 1990.

Grant, W.M. Toxicology of the eye, 3ed ed. Springfield IL, 1986.

Grant, W.M. Toxicology of the Eye. 3rd ed. Springfield, IL: Charles C. Thomas Publisher, 1986. 349.

Hamilton, A., and H. L. Hardy. Industrial Toxicology. 3rd ed.

Hirqano S, Suzuki KT: Exposure, Metabolism, and Toxicity of Rare Earths and Related; Environmental Health Perspectives, Vol. 104, Supplement 1, pages 85-95, 139 references, 1996 .

Lewis, R.J. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 9th ed. Volumes 1-3. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1996.

Lewis, R.J., Sr (Ed.). Hawley's Condensed Chemical Dictionary. 12th ed. New York, NY: Van Nostrand Rheinhold Co., 1993 .

Mikulusova, M. and Bohovicova I., Genotoxic Effect og Vanillin Derivates; BIOLOGIA (BRATISLAVA) 55(3):229-234, 2000.

Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 151 af 15. marts 1999 om forbud mod phthalater i legetøj til børn i alderen 0-3 år samt i visse småbørnsartikler m.v.

Miljøstyrelsen. *Kemi i børns hverdag. Miljøtema nr. 23*, Miljøstyrelsen, 2001.

National Research Council, *Aromatic Amines: An Assessment of the Biological and Environmental Effects*, National Academy Press, Washington DC, 1981.

National Research Council. *Drinking Water & Health, Volume 4*. Washington, DC: National Academy Press, 1981. 189.

Ogawa Y, Suzuki S, Naito K., Saito M., Kamata E., Hirose A., Ono A., Kaneko T., Chiba M., Inaba Y., Kurokawa Y.; Toxicity study of europium chloride in rats. *Jour. Of Environmental Pathology Toxicology and Oncology*; 14 (1). 1995. 1-9.

O'Niel, MJ et al, editors. *The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. 123 ed. Whitehouse Station (NJ): Merck & Co; 2001.

Petersen IG, Andersen TT, Larsen JR, Cohr K-H, Borling P, Nielsen AK: Kortlægning af kemiske stoffer i fastelavns- og teatersminke. Miljøstyrelsen. Kortlægning nr. 5, 2002.

Prager, J.C. *Environmental Contaminant Reference Databook Volume 2*. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1996. 785.

Safe Handling of Color Pigments (1993) Color Pigment Manufactures Association Inc (CPMA).

Storey, E. 1961. Strontium "rickets" bone calcium and strontium changes. *Austral. Ann. Med.* 10: 213-222.

Stuer-Lauridsen F, Mikkelsen S, Havelund S, Birkved M, Hansen LP (2001) Environmental and Health Assessment of Alternatives to Phthalates and to flexible PVC. Environmenatl Project No. 590, 2001. Miljøstyrelsen.

Thienes, C., and T.J. Haley. Clinical Toxicology. 5th ed. Philadelphia: Lea and Febiger, 1972. 169.

U.S. Environmental Protection Agency's Integrated Risk Information System (IRIS) on Zinc and compounds (7440-66-6) March 15, 2000.

UK Department of Trade and Industry, *Fluorescent Lightsticks*
http://www.dti.gov.uk/homesafetynetwork/cp_rfluo.htm

UNEP (2000): 4-hydroxybenzoic acid, CAS No. 99-96-7. Screening Information Data Sets for High Volume Chemicals (SIDS) Vol 6/12: 175-218. United Nations Environment Programme on Chemicals. Geneva.

Weast, R.C. (ed.) Handbook of Chemistry and Physics, 68th ed. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1987-1988.

Bilag A: VaredeklARATIONER på 4 produkter

13. Orange makeup og 14. Grøn makeup

Aqua
Pvp/va copolymer
Carboner
Aminomethyl propanol
Peg-40 hydrogenated castor oil
Tetrasodium EDTA
Methylparaben
Benzyl alcohol
Methylchloroisothiazolinone
Methylisothiazolinone
Parfum
Disodium distyrylbiphenyl disulfonate
Mica
Zinksulfid
Ci 11710, 15880, 77007, 77289
Do not use in the area of eyes and mouth

16. Gul hårspray

Butane
Isopropyl alcohol
Propane
Polyvinylcaprolactam
Polyesterpolyamidecocondensate
Hydrogenated castor oil
Propylen glycol
Ci 42090, 77891, 77266, 47005, 16035, 77480, 19140, 74260, 77000, 45430:1,
77007, 77289, 77288

17. Grøn hårspray

Butane
Isopropyl alcohol
Propane
Acrylates copolymer
Rosin acrylate
Pvp/va/vinyl propionate copolymer
Silica
Parfum
Ci 77891, 16035, 77266, 77000, 77480, 19140, 45430, 42090, 47005
epoxy rosin