

Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af mulige sundhedsskadelige komponenter i spraymidler til tekstilimprægnering

Anders Feilberg, Kathe Tønning, Eva Jacobsen &
Anne-Gry Hemmersam
Teknologisk Institut

Inge Søborg
DHI

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	7
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	9
SUMMARY AND CONCLUSIONS	15
1 INTRODUKTION	21
1.1 BAGGRUND	21
1.2 FORMÅL	22
2 LITTERATURGENNEMGANG OG INFORMATIONSSØGNING	23
2.1 INDLEDNING	23
2.2 INDLEDENDE SØGNINGER	23
2.2.1 <i>Søgninger i Google</i>	24
2.3 SØGNING I BIBLIOGRAFISKE DATABASER	25
2.3.1 <i>Måltrettede litteratursøgninger</i>	25
2.3.2 <i>Refererede artikler og henvisninger</i>	26
2.4 RESULTATER	27
2.4.1 <i>Data fra refererede artikler</i>	27
2.4.2 <i>Vurdering af rapporterede forgiftningstilfælde</i>	28
2.4.3 <i>Andre oplysninger fra indhentet litteratur</i>	29
2.4.4 <i>Nanoaerosoler</i>	30
2.5 SAMMENFATNING AF RESULTATERNE OG KONKLUSION	31
3 KORTLÆGNING	33
3.1 INDLEDNING	33
3.1.1 <i>Formål</i>	33
3.1.2 <i>Afgrænsning</i>	33
3.1.3 <i>Fremgangsmåde</i>	33
3.2 INDKØB	33
3.2.1 <i>Internetsøgning og handel</i>	34
3.2.2 <i>Butiksbesøg</i>	34
3.3 PRODUKTER	35
3.3.1 <i>Produktoversigt</i>	35
3.3.2 <i>Lovgivningsmæssige forhold</i>	37
4 EKSPERIMENTELLE UNDERSØGELSER	39
4.1 BAGGRUND. OPSUMMERING AF LITTERATURINDSAMLING OG KORTLÆGNING	39
4.2 UDVÆLGELSE AF PRODUKTER	40
4.3 ANALYSEPROGRAM	41
4.3.1 <i>Screeningsanalyser</i>	41
4.3.2 <i>Kvantitative analyser</i>	42
5 RESULTATER AF SCREENING AF INDHOLDSSTOFFER	49
5.1 RESULTATER AF DEN KEMISKE SCREENING	49
5.1.1 <i>Resultater for røntgenmålinger</i>	49
5.1.2 <i>Resultater for den semikvantitative GC/MS-screening</i>	49
5.1.3 <i>Resultater for SPME-GC/MS-screening</i>	51

6	RESULTATER AF KVANTITATIVE ANALYSER OG AEROSOLANALYSER	53
6.1	RESULTATER AF ANALYSER	53
6.1.1	<i>Resultater for kvantitative analyser af organiske komponenter</i>	53
6.1.2	<i>Resultater af analyser for fluorholdige forbindelser</i>	54
6.1.3	<i>Resultater af analyser af produkt nr. 4</i>	55
6.1.4	<i>Resultater af aerosolanalyser</i>	55
7	DISKUSSION AF ANALYSERESULTATER	59
7.1	KEMISKE ANALYSER	59
7.2	FLUOREREDE FORBINDELSER	59
7.3	AEROSOLANALYSER	60
8	SUNDHEDSMÆSSIG VURDERING	63
8.1	BUTYLACETAT	63
8.1.1	<i>Anvendelse</i>	63
8.1.2	<i>Identifikation</i>	63
8.1.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	64
8.1.4	<i>Toksikologiske data</i>	64
8.1.5	<i>Sundhedsvurdering af butylacetat</i>	66
8.1.6	<i>Konklusion på butylacetat (n-butylacetat)</i>	66
8.2	BUTANON	67
8.2.1	<i>Anvendelse</i>	67
8.2.2	<i>Identifikation</i>	67
8.2.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	67
8.2.4	<i>Toksikologiske data</i>	68
8.2.5	<i>Sundhedsvurdering af butanon</i>	69
8.2.6	<i>Konklusion på butanon i tekstilimpregneringsspray</i>	70
8.3	BUTAN-1-OL	70
8.3.1	<i>Anvendelse</i>	70
8.3.2	<i>Identifikation</i>	70
8.3.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	70
8.3.4	<i>Toksikologiske data</i>	71
8.3.5	<i>Sundhedsvurdering af butan-1-ol</i>	73
8.3.6	<i>Konklusion på butan-1-ol i tekstilimpregneringsspray</i>	73
8.4	CYCLOHEXAN	73
8.4.1	<i>Anvendelse</i>	73
8.4.2	<i>Identifikation</i>	73
8.4.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	74
8.4.4	<i>Toksikologiske data</i>	74
8.4.5	<i>Sundhedsvurdering af cyclohexan</i>	76
8.4.6	<i>Konklusion på cyclohexan i aerosolprodukter til tekstilimpregnering</i>	77
8.5	PERFLUOROCTAN-1-OL	77
8.5.1	<i>Anvendelse</i>	77
8.5.2	<i>Identifikation</i>	78
8.5.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	78
8.5.4	<i>Toksikologiske data</i>	78
8.5.5	<i>Sundhedsvurdering af perfluorocetan-1-ol</i>	80
8.5.6	<i>Konklusion på fluortelomeralkohol-lignende stoffer i impregneringsspray</i>	82
8.6	DODECAMETHYLPENTASILOXAN	82
8.6.1	<i>Anvendelse</i>	82
8.6.2	<i>Identifikation</i>	82
8.6.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	83

8.6.4	<i>Toksikologiske data</i>	83
8.6.5	<i>Sundhedsvurdering af dodecamethylpentasiloxan</i>	84
8.6.6	<i>Konklusion på forekomst af dodecamethylpentasiloxan i imprægneringsspray</i>	85
8.7	OPSAMLING PÅ SUNDHEDSVURDERING OG VIDENINDSAMLING	85
8.7.1	<i>Kemiske stoffer</i>	85
8.7.2	<i>Produkter</i>	86
8.7.3	<i>Betydning af anvendelse af drivgas i spraydåser</i>	88
8.7.4	<i>Forslag til yderligere undersøgelser</i>	89
8.7.5	<i>Gode råd til forbrugerne ved anvendelse af spray til tekstilimprægnering</i>	89
9	REFERENCELISTE	91
	BILAG 1. RAPPORT FRA GIFTCENTRALEN	95

Forord

Projektet "Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af mulige sundhedsskadelige komponenter i spraymidler til tekstilimpregnering" er gennemført i perioden april 2007 til november 2007.

Nærværende rapport beskriver resultaterne af projektet, herunder litteraturgennemgang og informationssøgning om forgiftningstilfælde med tekstilimpregneringsmidler, kortlægning af produkter samt kemiske analyser og sundhedsmæssig vurdering af en række udvalgte produkter.

Som udgangspunkt er der indsamlet registrerede informationer om forgiftninger af forbrugere i forbindelse med anvendelse af tekstilimpregneringsspray.

Desuden er det i projektet undersøgt, hvilke produkter der findes på det danske marked inden for kategorien spraymidler til tekstilimpregnering.

Efterfølgende er der i samarbejde med Miljøstyrelsen opstillet en plan for analyser og eksperimentelle undersøgelser. Efter accept af denne er der gennemført kemiske analyser og aerosolanalyser af udvalgte produkter samt sundhedsvurdering af udvalgte komponenter.

Projektet er gennemført af Teknologisk Institut med cand.scient., ph.d. Anders Feilberg som projektleder og cand.arch. Kathe Tønning, cand.scient., ph.d. Anne-Gry Hemmersam og laboratorieleder Eva Jacobsen som projektmedarbejdere. Den sundhedsmæssige vurdering er gennemført af cand.pharm. Inge Søborg fra DHI.

Endvidere har giftcentralen ved Bispebjerg Hospital bidraget med en oversigt over danske forgiftningstilfælde i forbindelse med tekstilimpregneringsmidler. Denne oversigt er rapporteret i bilag 1.

Projektet blev fulgt af en følgegruppe bestående af:

Anette Ejersted	Miljøstyrelsen (formand for følgegruppen)
Magnus Løfstedt	Miljøstyrelsen
Bettina Ørsnes Andersen	Miljøstyrelsen
Anders Feilberg	Teknologisk Institut.

Projektet er finansieret af Miljøstyrelsen.

Sammenfatning og konklusioner

Der findes en lang række forskellige imprægneringsmidler, der sælges direkte til forbrugerne som midler til efterbehandling af forskellige typer tekstiler for primært at opnå en vand- og smudsafvisende effekt.

Gennem de seneste år er det observeret både internationalt og i Danmark, at sprayprodukter til imprægnering af tekstiler i visse tilfælde medfører akutte luftvejslidelser og lignende akutte forgiftningssymptomer. I Danmark er der således i perioden 1991 til 2007 registreret 84 tilfælde af varierende grad af forgiftning i forbindelse med anvendelse af tekstilimprægnering. Der har ikke ud fra viden om indholdsstoffer kunnet udledes nogen entydig årsag til forgiftningstilfældene.

Nærværende projekt er på den baggrund iværksat med henblik på at undersøge spraymidler til tekstilimprægnering på det danske marked.

Projektets udgangspunkt er, at der er behov for mere viden om denne type produkters indholdsstoffer samt størrelsen af de aerosoler, man eksponeres for.

Følgende elementer indgår i projektet:

- Litteratur- og informationssøgning
- Kortlægning af produkter på markedet
- Undersøgelser af kemisk sammensætning af indholdsstoffer
- Undersøgelse af frigivelse af små aerosoler under anvendelse
- Vurdering af den sundhedsmæssige risiko ved produkterne.

De væsentligste resultater af projektet er gennemgået i det følgende.

Litteratur- og informationssøgning

Ved hjælp af systematiske søgninger i videnskabelige databaser er der indsamlet information om toksiske effekter i forbindelse med sprayimprægnering samt om imprægneringsmidlernes sammensætning med hensyn til imprægneringsmiddel, opløsningsmiddel og eventuel drivgas.

Mange af de forgiftningstilfælde, der er rapporteret for imprægneringsspray, har til fælles, at der forudgående er sket en omformulering af produkterne i forbindelse med substitution af de anvendte opløsningsmidler.

Enkelte imprægneringssprays, der har forårsaget akut toksicitet i mennesker, har efterfølgende været testet i dyremodeller. Der findes ingen oplysninger om den toksikologiske virkningsmekanisme af partikulære imprægneringsstoffer, men det må formodes, at imprægneringsstofferne påvirker overfladeforholdene i lungerne, fx overfladespændingen og dermed lungefunktionen, og eventuelt hæmmer passagen af oxygen over alveolerne.

Sprayimprægneringsmidler, der er involveret i rapporterede forgiftningstilfælde, indeholder oftest en form for fluorcarbon-polymer (15 ud af 17 produkter). De kemiske strukturer hemmeligholdes af producenterne for at undgå kopiering af produkterne. Det skal bemærkes, at enkelte produkter ud over fluorforbindelser også indeholder silikoneforbindelser.

Det er generelt nemmere at få oplysninger om, hvilke opløsningsmidler og drivmidler der indgår i produkterne, men der er sjældent tale om mængdeangivelser.

Der foreligger kun begrænset information om størrelsesfordelingen af de aerosoler, man udsættes for ved anvendelse af tekstilimpregnering. I dette projekt anvendes betegnelsen aerosoler om materialer og stoffer, der ikke er på gasform, og som er suspenderet i luft. I udgangspunktet er der tale om væskeformige aerosoler, men det kan ikke udelukkes, at disse efterfølgende antager en fast eller amorf fysisk struktur.¹

Såvel typen af opløsningsmiddel som forekomsten af specifikke fluorcarbonforbindelser og aerosolstørrelsen kan have betydning for de observerede forgiftningstilfælde, men en nærmere årsag kan ikke udledes fra litteraturen.

Kortlægning

I kortlægningen er indgået følgende aktiviteter:

- Kontakt til detailhandel. 21 af de anskaffede produkter er indkøbt i fysiske butikker.
- Søgning på internettet. En lang række hjemmesider med internetbutikker er besøgt, og 5 af de indkøbte produkter er købt i internetbutikker.
- Kontakt til producenter/importører. Henvendelserne til importørerne for de produkter, der indgår i kortlægningen, har resulteret i oplysninger om indholdsstoffer i produkterne, hvorimod oplysninger om omfanget af solgte produkter i Danmark kun er modtaget fra enkelte importører.

Der er indkøbt produkter til tekstilimpregnering inden for produktgrupperne:

- Produkter til impregnering af fodtøj
- Produkter til impregnering af telte og lignende
- Produkter til impregnering af møbler
- Produkter til impregnering af beklædning til udendørs brug, som fx jakker eller lignende.

Udvælgelseskriterierne for indkøb af produkter har primært været, at det skulle være produkter, der sælges i et vist omfang. Dette kriterium har primært kunnet anvendes, hvor der har været tale om besøg i fysiske butikker, hvor personalet er blevet spurgt om, hvilke af deres produkter der "går bedst", mens det ikke har kunnet anvendes ved handel på internettet.

Forbrug af spraymidler til tekstilimpregnering

Det har ikke været muligt at få oplysninger fra samtlige kontaktede importører om omfanget af deres salg på det danske marked, og det har således ikke været muligt at estimere omfanget af solgte produkter til tekstilimpregnering.

Udvælgelse af produkter til videre undersøgelse

Kortlægningen resulterede i registrering af 29 produkter (17 sprayprodukter med drivgas og 12 sprayprodukter med pumpe), og i samråd med Miljøstyrelsen blev der udvalgt 16 produkter til videre undersøgelse.

¹ I litteraturen anvendes begreberne aerosoler og partikler ofte uden en entydig definition af forskellen mellem begreberne. I nogle tilfælde anvendes aerosoler som betegnelse for væskeformige materialer og partikler som betegnelse for faste materialer.

Kemiske analyser

De 16 produkter til analyser blev valgt ud fra, at både spray- og pumpeprodukter skulle være repræsenteret, at både fluor- og silikonebaserede produkter undersøges, samt at både produkter med kendt og ukendt virkningsstof undersøges.

Der er herefter foretaget følgende screeningsanalyser:

1. Grundstofanalyser for indhold af fluor eller silikone i overfladebelægningen på imprægneret tekstil ved røntgen
2. Screening for indhold af flygtige og semiflygtige organiske stoffer i aerosoltågen, som fremkommer ved brug af produkterne, ved hjælp af gaschromatografi med massespektrometrisk detektion (GC/MS).

Screeningsanalyserne viste, at næsten samtlige produkter indeholdt varierende mængder af fluor (0,1-15 %). Kun i 2 ud af de 16 analyserede produkter kunne fluor ikke detekteres. Silicium blev målt i 11 produkter.

Resultaterne viser sammenfattende, at 13 af de 16 produkter efter al sandsynlighed er baseret på en fluorcarbon-belægning. En enkelt prøve indeholdt kun en lille mængde fluor og væsentligt mere silicium.

Screeningsanalyserne for flygtige og semiflygtige organiske stoffer viste indhold af en lang række opløsningsmidler og drivgasser. I to produkter kunne der dog ikke konstateres indhold af flygtige og semiflygtige organiske stoffer. 10 af de 14 øvrige produkter indeholdt store mængder af kulbrinter i form af kulbrinteblandinger, der fungerer som organisk opløsningsmiddel. De fleste produkter indeholdt varierende mængder af polære organiske opløsningsmidler. Enkelte produkter indeholdt tillige aromatiske forbindelser, og et enkelt produkt indeholdt klorerede opløsningsmidler.

Screeningsanalyserne viste endvidere forekomst af enkelte fluorforbindelser og silikone/siloxan-forbindelser. De formodet fluorholdige stoffer viste sig ud fra de kemiske analyser at være strukturelt beslægtede med såkaldte fluortelomerer, dvs. stoffer med strukturen $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OH$. Et eksempel herpå er 1H,1H,2H,2H-perfluoroctanol.

På baggrund af screeningsanalyserne blev 10 produkter udvalgt til kvantitative kemiske analyser. De kvantitative analyser blev udført for 14 stoffer i de valgte produkter. For enkelte stoffer var koncentrationen i produkterne under detektionsgrænsen, men de fleste stoffer kunne analyseres i et eller flere produkter.

Ved sammenligning med analyse af en standard kunne det udelukkes, at nogen af produkterne indeholdt 1H,1H,2H,2H-perfluoroctanol. Supplerende analyser kunne ikke afdække de nøjagtige kemiske strukturer af de detekterede fluorforbindelser. Koncentrationerne af detekterede fluorforbindelser var lave sammenlignet med røntgenanalyserne, og det må derfor formodes, at hovedbestanddelen af fluorforbindelser polymeriseres under analysen og derfor ikke kan detekteres. Dette kan skyldes, at den aktive ingrediens er designet til at polymerisere ved kontakt med luft og dermed danne en imprægneringsbelægning.

Aerosolanalyser

Alle 16 produkter, der blev udvalgt til analyser, blev analyseret for afgivelse af små aerosoler i størrelsesintervallet 6-650 nm. Såvidt vides er det første gang

der er udført systematiske målinger af de små aerosoler og nanoaerosoler, man udsættes for ved brug af sprayimpregneringsmidler.

Resultaterne viser entydigt, at der ved anvendelse af drivgasbaserede sprayprodukter sker en frigivelse af aerosoler med middelstørrelse i intervallet 50-200 nm. De målte aerosolkoncentrationer er i niveauet 10^5 - 10^6 cm^{-3} ved en eksponeringstid på 10 sekunder. Ved anvendelse af pumpeprodukter er mængden af frigivne små aerosoler meget lille eller insignifikant.

Forklaringen på forskellen mellem pumpeprodukter og drivgasprodukter er, at pumpeprodukter giver større primære aerosoler, der deponeres mere effektivt på tekstiloverfladen end de mindre aerosoler fra drivgasprodukter. For ikke-deponerede aerosoler vil der ske en hurtig fordamning af opløsningsmidlerne, hvorefter der i luften vil restere aerosoler bestående af ikke-flygtige stoffer.

Som en del af projektet er der udviklet en testopstilling til undersøgelse af impregneringsprodukter mht. afgivelse af små aerosoler og bestemmelse af aerosolernes størrelsesfordeling.

Sundhedsvurdering

Der er i projektet gennemført sundhedsvurderinger for 6 stoffer, fundet enten ved de semikvantitative screeninger eller ved de kvantitative analyser af kemiske stoffer i sprayprodukter beregnet til tekstilimpregnering. Vurderinger af de sundhedsmæssige forhold er foretaget ud fra opstillede worst case-scenarier. De 6 undersøgte stoffer er cyclohexan, butan-2-on, 1-butanol og butylacetat, der alle er opløsningsmidler, samt perfluoroctan-1-ol og dodecamethylpentasiloxan.

Vurderingerne viste, at de anskaffede tekstilsprays kun indeholdt stoffer, som var listet i Miljøministeriets bekendtgørelse om driv- og opløsningsmidler til brug i aerosolprodukter (Miljøstyrelsen, 1984). Det organiske opløsningsmiddel butylacetat må dog ikke forekomme i produkter til indendørs husholdningsbrug. Indholdet af organiske opløsningsmidler er imidlertid ikke et sundhedsmæssigt problem i disse sprayprodukterne vurderet i forhold til Arbejdstilsynets grænseværdier for stofferne.

For de vurderede stoffer er anvendt den regel, at **margin of safety (MOS)** skal være mindst 100 i forhold til NOAEL-værdien (**no observed adverse effect level**) i den kritiske effekt i et relevant dyrestudie. Der anvendes en 10-faktor for ekstrapolation fra dyr til menneske og yderligere en 10-faktor for at beskytte de særligt følsomme grupper eller individer. Dette kriterium er det normalt anvendte for at beskytte brugerne af forbrugerprodukter.

Ud fra dette kriterie vil heller ikke indholdet af en polydimethylsiloxan, der blev fundet i et enkelt sprayprodukt, udgøre en sundhedsmæssig risiko.

For stoffer, der strukturelt minder om 1H,1H,2H,2H-perfluoroctanol, blev estimeret MOS-værdier på ca. 10, altså 1/10 af det beskyttelsesniveau, som normalt anvendes ved forbrugerprodukter. Hertil kommer, at det kun har været muligt at redegøre for en mindre del af den totale mængde af fluorforbindelser i produkterne, og at det kun er denne mindre del, der indgår i sundhedsvurderingen. For denne type stoffer er der yderligere grund til forsigtighed, idet den foreliggende litteratur viser, at fluorforbindelser

optræder i langt de fleste forgiftningstilfælde, hvor der foreligger information om den kemiske sammensætning af produktet.

Aerosoler af imprægneringsprodukter består af små dråber af imprægneringsstof opløst i opløsningsmidler. Imprægneringsstofferne er faste eller flydende stoffer med ekstremt lave damptryk. Opløsningsmidler har forholdsvis høje damptryk og vil hurtigt fordampe og efterlade flydende eller faste partikler af imprægneringsstofferne svævende i luften - jo mindre aerosolpartiklerne er, desto hurtigere fordampning. I praksis vil de aerosoler, der indåndes, hovedsaglig bestå af det tungtflygtige imprægneringsstoffer. Dette vil i koncentreret form kunne påvirke overfladespændingsforholdene i lungerne og derved medføre en forandring af lungefunktionen. Der findes ingen viden om den kombinerede virkning på luftvejene af opløsningsmiddeldampe og aerosoler (eventuelt med et lille indhold af opløsningsmiddel).

Konklusion

De fleste konstaterede forgiftningstilfælde efter anvendelse af tekstilimprægnering involverer produkter, der er baserede på fluorcarbon-forbindelser.

De nøjagtige kemiske strukturer af de fluorcarbon-forbindelser, der indgår i tekstilimprægneringsmidler, har ikke kunnet fastlægges, og en endegyldig sundhedsvurdering af produkterne kan derfor ikke foretages. Ud fra projektets resultater, der påviser forekomst af fluor i de fleste produkter, må det dog vurderes som sandsynligt, at eksponering for ikke-polymeriserede eller delvist polymeriserede fluorcarbon-forbindelser i relativt høje koncentrationer kan forekomme.

Anvendelse af tekstilimprægneringsmidler, der sprayes med drivgas, medfører en betydelig udsættelse for fine ($< 1 \mu\text{m}$) og ultrafine aerosoler (nanoaerosoler) ($< 100 \text{ nm}$). Den toksikologiske betydning af indånding af nanoaerosoler er endnu ikke kendt. Den eksisterende viden på området kan ikke dokumentere, at små aerosoler i sig selv er skadelige. Der foregår dog adskillige internationale forskningsaktiviteter vedrørende nanoaerosolers toksikologi, som i løbet af nogle år forhåbentlig kan kaste mere lys over denne problemstilling. Aerosolerne kan være bærere af (re)aktive kemiske stoffer, fx fluorcarbon-monomerer, men betydningen heraf er ikke kendt, da stoffernes kemiske strukturer ikke har kunnet detekteres eller været tilgængelige i dette projekt.

Klassiske toksikologiske vurderinger af de enkelte indholdsstoffer i et produkt er tilsyneladende utilstrækkelige, når produktet sprayes ved hjælp af en drivgas. Fysiske karakteristika, fx aerosolens størrelse er en bestemmende faktor for om og hvilken toksisk effekt, der vil kunne opstå i luftvejene. Toksiske effekter kan opstå ved, at opløsningsmidlerne i aerosoler fordamper efter indånding og medfører en høj lokal koncentration i lunger/alveoler. Ved fordampningen af opløsningsmidlet dannes små, faste eller væskeformige aerosoler. Luftvejssymptomer kan også skyldes eventuel deponering af uopløselige stoffer, fx fluorcarbon-forbindelser på overfladerne i luftvejene. Derved kan imprægneringsstofferne påvirke overfladeforholdene i lungerne, og dermed lungefunktionen, og eventuelt hæmme passagen af oxygen over alveolerne.

Summary and conclusions

Many different types of proofing sprays are sold directly to the consumers as agents for aftertreatment of different types of textiles especially in order to obtain a water- and dirt-repellant effect.

In recent years, it has been observed internationally and in Denmark that spray products for proofing of textiles in certain cases result in acute respiratory illness and similar acute poisoning symptoms. During the period from 1991 to 2007, 84 cases of varying degrees of poisoning in connection with the use of textile proofing were identified in Denmark. It has not been possible to find any unambiguous reason for the cases of poisoning on the basis of the information about the compounds.

Therefore, this project has been implemented in order to investigate textile proofing sprays on the Danish market.

The starting point of the project was a need for greater knowledge about the compounds in this type of product and the size of the aerosols humans are exposed to.

The following elements form part of the project:

- Literature retrieval and information search
- Survey of products on the market
- Investigation of chemical composition of substances
- Investigation of liberation of small aerosols during use
- Health assessment of the products.

The most important project results will be examined in the following.

Literature and information search

By means of systematic searches in scientific data bases information has been collected about toxic effects in connection with spray proofing and about the composition of the proofing sprays with regard to proofing agent, solvent and possible propellant.

Many of the cases of poisoning that have been reported for proofing sprays have in common that a previous rewording has taken place of the products in connection with substitution of the solvents used.

Some proofing sprays that have caused acute toxicity in humans have subsequently been tested on animals. No information exists about the toxicological impact mechanism of particular proofing sprays but it must be assumed that the proofing agents influence the surface conditions in the lungs e.g. the surface tension and thus the lung function and might hamper the passage of oxygen across the alveolars.

The spray proofing agents involved in the reported cases of toxification most often contain some type of fluorocarbon polymer (15 out of 17 products). The manufacturers keep the chemical structure secret to avoid product copying. Please note that a few products in addition to fluorine compounds also contain silicone compounds.

In general, it is easier to procure information about which solvents and propellants form part of the product, whereas amount specifications rarely are stated.

Only limited information exists about the size distribution of the aerosols consumers are exposed to when using proofing spray. This project uses the term aerosols about material and substances that are not gaseous and that are suspended in air. As a starting point, liquid aerosols are in question but it cannot be ruled out that these subsequently will assume a solid or amorphous physical structure.²

The type of the solvent as well as the appearance of specific fluorocarbon compounds and the aerosol size can be of importance to the observed cases of poisoning but a more precise reason cannot be concluded from literature.

Survey

The survey comprised the following activities:

- Contact to the retail trade. 21 of the procured products were purchased in physical shops.
- Search on the internet. Many homepages with internet shops were visited and 5 of the products were purchased on the internet.
- Contact to distributors/importers. Approaching importers of the products that form part of the survey resulted in information about the substances in the products whereas information on sale of the products in Denmark only has been received from few importers.

Products have been purchased for textile proofing within the product groups:

- Products for proofing of shoes
- Products for proofing of tents and the like
- Products for proofing of furniture
- Products for proofing of clothes for outdoor use, e.g. jackets or the like.

The main selection criteria for purchase of products have been that the products have to be sold to a certain degree. It has especially been possible to use that criterion when visiting physical shops and the staff was asked which products are “best selling”, but it has not been possible to use that criterion in connection with internet trade.

Consumption of sprays for textile proofing

It has not been possible to procure information from any of the contacted importers about their sale on the Danish market and therefore it has not been possible to estimate the extent of products sold for textile proofing.

Selection of products for further investigation

The survey resulted in the registration of 29 products (17 spray products with propellant and 12 spray products with pump) and in co-operation with the Danish Environmental Protection Agency 16 products were selected for further investigation.

² In literature, the terms aerosol and particle are often used without an unambiguous definition of the difference between the terms. In some cases, aerosol is used as term for liquid materials and particle as term for solid materials.

Chemical analyses

16 products were chosen for analysis and the principle was that spray as well as pump products should be represented, that fluorine as well as silicone based products should be investigated and that products with known as well as unknown substances should be examined.

Subsequently, the following screening analyses were carried out:

3. Element analyses for content of fluorine or silicone in the surface coating of proofed textile by x-ray.
4. Screening for content of volatile and semi-volatile organic substances in the aerosol mist that appears when the products are used, by means of gas chromatography with mass spectrometric detection (GC/MS).

The screening analyses showed that nearly all products contained varied amounts of fluorine (0.1-15 %). Fluorine was not detected in 2 out of the 16 analysed products. Silicon was measured in 11 products.

Summarised, the results show that 13 of the 16 products probably are based on a fluorocarbon coating. One single sample contained only a small amount of fluorine and substantially more silicon.

The screening analyses for volatile and semi-volatile organic substances showed content of a wide range of solvents and propellants. However, in two products it was not possible to demonstrate content of volatile or semi-volatile organic substances. 10 of the 14 other products contained large amounts of hydrocarbons in the form of hydrocarbon mixtures that function as organic solvents. Most products contained varying amounts of polar organic solvents. Some products also contained aromatic compounds and one single product contained chlorinated solvents.

In addition, the screening analyses showed the appearance of one fluorine compound and silicone/siloxane compounds. From the chemical analyses, the assumed fluorine substances turned out to be structurally related to the so-called fluortelomers, meaning substances with the structure $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OH$. An example is 1H,1H,2H,2H-perfluorooctanol.

In the light of the screening analyses, 10 products were chosen for quantitative chemical analyses. The quantitative analyses were carried out on 14 substances in the chosen products. For some products, the concentration in the products was below the detection limit but most substances could be analysed in one or several products.

When comparing with an analysis of a standard it could be ruled out that some of the products contained 1H,1H,2H,2H perfluorooctanol. Additional analyses could not uncover the exact chemical structure of the detected fluorine compounds. The concentrations of detected fluorine compounds were low compared with the x-ray analyses and therefore it must be assumed that the main part of the fluorine compounds is polymerised during the analysis and therefore they cannot be detected. That might be because the active ingredient is designed to polymerise on contact with air and in that way create a proofing coating.

Aerosol analyses

All 16 products that were chosen for analyses were analysed for liberation of small aerosols in the size interval of 6-650 nm. As far as it is known, it is the

first time systematic measurements were carried out on small aerosols and nanoaerosols which the consumer is exposed to when using spray proofing. The results unambiguously show that middle-sized aerosols in the interval of 50-200 nm are liberated when propellant based spray products are used. The measured aerosol concentrations are in the area of 10^5 - 10^6 cm⁻³ at an exposure time of 10 s. When using pump products the amount of liberated small aerosols is very small or insignificant.

The reason for the difference between pump products and propellants is that pump products give larger primary aerosols that are deposited more efficiently on the textile surface than the smaller aerosols from propellants. In the case of non-deposited aerosols a quick evaporation of solvents will take place and then aerosols consisting of non-volatile substances will remain in the air.

As part of the project, a test rig was developed for investigation of proofing products with regard to liberation of small aerosols and determination of the aerosol size distribution.

Health assessment

In the project, health assessments were carried out on 6 substances found either in the semi-quantitative screenings or the quantitative analyses of chemical substances in spray products intended for textile proofing. The assessments of the health conditions were carried out on the basis of worst case scenarios. The 6 investigated substances were cyclohexane, butan-2-ol, 1-Butanol and butyl acetate which are solvents and perfluorooctan-1-ol and dodecamethylpentasiloxane.

The assessments showed that the procured textile sprays only contained substances that were listed in the Danish Ministry of the Environment's Regulation on propellants and solvents to be used in aerosol products (the Danish Environmental Protection Agency, 1984). However, the organic solvent butyl acetate must not appear in products for indoor household use. The content of organic solvents is not a health related problem in these spray products assessed in relation to substance limit values of the Danish Working Environment Authority.

In connection with the assessed substances the rule is that *margin of safety (MOS)* has to be at least 100 compared to the NOAEL value (*no observed adverse effect level*) in the critical effect in a relevant animal study. A factor 10 is used for extrapolation from animals to humans and an additional factor 10 is used to protect the particularly sensitive groups or individuals. That criterion is normally used to protect users of consumer products.

On the basis of that criterion, the content of a polydimethyl siloxane that was found in one single spray product will not be a health hazardous risk.

Substances that structurally are similar to 1H,1H,2H,2H-perfluorooctanol were estimated to have MOS values of approx. 10, that is 1/10 of the protection level that normally is used for consumer products. In addition, it has only been possible to account for a small part of the total amount of fluorine compounds in the products and it is only that small part that forms part of the health assessment. This type of substance gives another reason for cautiousness as the available literature shows that fluorine compounds exist in most of the cases of poisoning where information about the chemical composition is available.

Aerosols from proofing products consist of small drops of proofing agent dissolved in solvents. The proofing agents are solid or liquid with extremely low vapour pressure. The solvents have a rather high vapour pressure and will evaporate quickly and leave liquid or solid particles of the proofing substances floating in the air – the smaller the aerosol particles the quicker the evaporation. In practice, the aerosols that are inhaled mainly consist of heavy volatile proofing substances. In concentrated form that can influence the surface tension in the lungs and result in changed lung function. No information exists about the combined influence of solvent vapours and aerosols on the respiratory system (possibly with a small solvent content).

Conclusion

Most ascertained cases of poisoning that arise when textile proofing has been used involve products that are based on fluorocarbon compounds.

It has not been possible to determine the exact chemical structure of the fluorocarbon compounds that exist in textile proofing agents and therefore it has not been possible to carry out a final health assessment of the products. However, in the light of the project results that prove the appearance of fluorine in most products it must be assessed as possible that exposure to non-polymerised or partly polymerised fluorocarbon compounds in rather high concentrations is possible.

The use of textile proofing agents sprayed with propellant results in a considerable exposure to fine ($< 1 \mu\text{m}$) and ultra fine aerosols (nanoaerosols) ($< 100 \text{ nm}$). The toxicological effect from inhaling nanoaerosols is not yet known. Existing information in the field cannot document that small aerosols in themselves are harmful. However, many international research activities are being carried out on the toxicology of nanoaerosols and in a couple of years they will hopefully be able to shed more light on this problem. Aerosols can be carriers of (re)active chemical substances, e.g. fluorocarbon monomers but the importance is not known as the chemical structure of the substances could not be detected or procured in this project.

The classic toxicological assessments of the individual substances in a product are apparently insufficient when the product is sprayed by means of propellant. Physical properties, e.g. aerosol size, are determining factors that show if and which toxic effect might arise in the respiratory system. Toxic effects can arise when the solvents in aerosols evaporate after inhalation and result in a high local concentration in lungs/alveolars. When the solvent is evaporated small, solid or liquid aerosols are created. Respiratory symptoms could also be due to possible depositing of insoluble substances, e.g. fluorocarbon compounds on the surfaces of the respiratory passages. In that way, the proofing substances can affect the surface conditions in the lungs and thus the lung function and possibly restrain the passage of oxygen across the alveolars.

Introduktion

1.1 Baggrund

Der findes en lang række forskellige imprægneringsmidler, der sælges direkte til forbrugerne som midler til efterbehandling af forskellige typer tekstiler, oftest for at opnå en vand- og smudsafvisende effekt. Der har jævnligt været rapporteret forgiftningstilfælde i forbindelse med anvendelsen af disse produkter. I en sag fra 2005 blev 10 mennesker således syge inden for to måneder som følge af anvendelsen af et bestemt produkt.

Hovedparten af produkterne sælges i sprayform. Under anvendelse vil forbrugerne derfor være eksponeret for aerosoler af de kemiske indholdsstoffer. Derfor er det relevant at vurdere, om der kan være en sundhedsmæssig risiko ved indånding af stofferne.

Den kemiske sammensætning af imprægneringsmidlerne er forskellig. Produkterne kan fx være baseret på emulsioner af voks eller paraffin, på polysiloxaner eller fluorforbindelser. I produkterne indgår endvidere forskellige opløsningsmidler og drivgasser, der i sig selv kan være problematiske. Inden for de seneste år er der kommet flere såkaldt nanoteknologiske imprægneringsmidler på markedet. Hverken den kemiske sammensætning eller den nanoteknologiske karakter af produkterne er oplyst.

En eventuel sundhedsmæssig risiko ved brugen af produkterne formodes at afhænge både af de kemiske indholdsstoffer og af størrelsen af de aerosoler, der dannes af sprayprodukterne. Produkter, der anvender en pumpemekanisme, leverer typisk aerosoler med en størrelse omkring 100 μm , hvorimod drivgasbaserede sprayflasker også leverer aerosoler under 10 μm . Ultrafine aerosoler (< 100 nm) udgør potentielt en særlig helbredsrisiko pga. deres ekstremt lille størrelse. Der er i den videnskabelige litteratur eksempler på, at ultrafine partikler, der ikke er skadelige som større aggregater, har toksiske effekter alene på grund af størrelsen. Det er dog uklart, om dette gælder alle typer af ultrafine partikler. Ultrafine partikler har samtidig en stor kapacitet mht. sorption af andre stoffer pga. det forholdsvis store specifikke overfladeareal (overfladeareal pr. volumen eller masseenhed). Endvidere kan partiklernes størrelse muligvis påvirke eksponeringen/biotilgængeligheden, da meget små partikler hypotetisk kan trænge længere ind i de fingrede alveoler.

Eftersom antallet af aerosoler og evt. aerosolernes specifikke overfladeareal kan have betydning for den sundhedsmæssige effekt, er det vigtigt at kende størrelsesfordelingen og aerosolkoncentrationen (antal pr. volumen) frem for blot en masse pr. volumen koncentration, når den potentielle sundhedseffekt skal vurderes.

Generelt skal det understreges, at der fortsat er en vis usikkerhed om, hvorvidt ultrafine aerosoler altid udgør en sundhedsmæssig risiko, eller om toksiciteten forudsætter bestemte fysiske og/eller kemiske karakteristika, herunder evnen til at sorbere toksiske stoffer.

På baggrund af ovenstående har Miljøstyrelsen iværksat projektet ***Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af mulige sundhedsskadelige komponenter i spraymidler til tekstilimpregnering***

1.2 Formål

Projektet har følgende formål:

1. Ud fra eksisterende viden (bl.a. videnskabelig litteratur) såvidt muligt at undersøge, om der er sundhedsrisici enten på grund af produkternes kemiske indholdsstoffer eller på grund af størrelsen af de aerosoler, der dannes under brugen.
2. At identificere mulige problematiske indholdsstoffer i denne type produkter.
3. At undersøge størrelsesfordelingen af de aerosoler, forbrugeren udsættes for under anvendelse af sprayprodukter til tekstilimpregnering.
4. At kortlægge, hvilke sprayprodukter til tekstilimpregnering der findes på det danske marked, samt undersøge disse for indhold af problematiske stoffer og type af aerosoldannende mekanisme.

2 Litteraturgennemgang og informationsøgning

2.1 Indledning

Første fase af projektet omhandler indsamling af litteraturdata med hensyn til kendte registrerede informationer om forgiftninger af forbrugere i forbindelse med brug af imprægneringsspray.

Foruden humane forgiftningstilfælde er i denne beskrivelse inkluderet en række studier på dyr under anvendelse af i reglen kommercielle imprægneringsspray med mere eller mindre kendt sammensætning. Der har været to formål med dette: 1) At skaffe flere oplysninger om ingredienser i sprayprodukter, der har været involveret i humane forgiftningstilfælde, og 2) at opnå mulighed for gennem patologiske undersøgelser at forklare visse effekter.

Der findes en lang række forskellige imprægneringsmidler, der sælges direkte til forbrugerne som midler til efterbehandling af forskellige typer tekstiler, oftest for at opnå en vand- og smudsafvisende effekt. Hovedparten af disse produkter sælges i sprayform.

Der har ofte været rapporteret forgiftningstilfælde i forbindelse med anvendelsen af disse produkter. I den seneste større sag fra Danmark blev 10 mennesker syge inden for to måneder i 2005 som følge af anvendelsen af et bestemt produkt.

Første fase af projektet har følgende formål:

- At få klarlagt årsagerne til registrerede forgiftningstilfælde ved brug af denne type produkter, herunder specifikt om de primært kan tilskrives bestemte kemiske indholdsstoffer, eller om størrelsen af de aerosoler, der dannes under brugen, har den afgørende indflydelse.

2.2 Indledende søgninger

For om muligt at skabe et overblik over, hvilke stoffer og/eller stofgrupper det kunne være relevant at målrette litteratursøgninger i betalingsdatabaser mod, gennemførtes en række foreløbige internetsøgninger på relevante danske og udenlandske hjemmesider.

Internetsøgninger er gennemført ved hjælp af søgemaskinen Google, og i enkelte tilfælde er det derefter valgt at bruge samme søgeterm i Google Scholar, der fokuserer på videnskabelige referencer.

2.2.1 Søgninger i Google

Da der er registreret en række danske forgiftningstilfælde i forbindelse med brug af forskellige former for imprægneringsspray, er der først anvendt danske nøgleord til søgningerne.

Til denne indledende screening brugtes: *spray forgiftning imprægnering* idet ordet *tekstilspray* kombineret med *forgiftning* ikke gav søgeresultater.

Dette gav kun anledning til få interessante resultater.

Den engelske søgekombination blev: *fluoro resin textile spray pulmonary poison*, og der anvendtes den avancerede søgestrategi, at *alle* ordene skal findes. Dette kombineret med *resultater på engelsk* gav i alt 14.100 resultater

2.2.1.1 Udvalgte søgeresultater i Google

Den danske søgning lokaliserede en videnskabelig artikel fra Ugeskrift for Læger (Jacobsen et al., 1999). Denne reference indeholder en opsummering af en række imprægneringsprodukters kemiske sammensætning. Undersøgelser af disse sammensætninger er foranlediget af Giftinformationen (på Bispebjerg Hospital) og udført af Beredskabsstyrelsen.

De fundne stoffer i de undersøgte produkter kan hensigtsmæssigt opdeles i 3 hovedgrupper:

1. Drivmidler (dog ikke i spray med pumpe)
2. Imprægneringsmidler
3. Opløsningsmidler.

Drivmidlerne består af lavmolekylære carbonhydrider som propan, butan og isobutan. Tidligere brugtes ofte de såkaldte CFC-gasser (fluor og chlorholdige carbonhydrider). Imprægneringsmidlerne kan være siloxanforbindelser, fluorcarboner, urethaner, estere/voks eller phthalater.

Opløsningsmidlerne er typisk blandinger af alifatiske carbonhydrider (fx heptanisomere) og cycliske carbonhydrider (fx cyclohexan), og chlorerede carbonhydrider (fx 1,1,1-trichlorethan) og estere (fx butylacetat). Butylacetat er ikke tilladt i produkter til indendørs husholdningsbrug og 1,1,1-trichlorethan må ikke anvendes i spraydåser, fordi det er ozonlagsnedbrydende. Disse to opløsningsmidler må derfor ikke forekomme i spraydåser beregnet til indendørs husholdningsbrug.

Søgningerne på engelsk gav to brugbare resultater. En japansk artikel (Jinn et al., 1998) rapporterer indholdet af spraydåser på følgende måde: 1,1,1-trichlorethan, flydende petroleumsgas (lavmolekylære alkaner) og fluorbaseret polymer (*fluoride resin*). Det drejer sig i dette tilfælde om en imprægneringsspray, der har forårsaget lungeskade.

Den anden artikel (Lazor-Blanchet et al., 2004) omtaler ikke en tekstilspray, men et middel til behandling af gulve (fliser), så misfarvninger forebygges. Imprægneringsstoffet i dette middel angives at være: < 1 % acrylat-fluorpolymer opløst i > 90 % blanding af isoalkaner (C9-C12). Dette produkt findes ikke i en spraydåse med drivgas, men er beregnet til påføring med pensel. Det i artiklen omtalte professionelle fliselægningsfirma havde dog valgt at fylde væsken over i en beholder med pumpepray og påføre midlet på den måde, hvilket resulterede i forgiftning. Samme acrylat-fluorpolymer som i

dette produkt (og fra samme producent) rapporteres i artiklen³ at have givet anledning til en række åndedrætsproblemer i forbindelse med imprægnering af læder og tekstiler.

2.3 Søgning i bibliografiske databaser

For at inddrage viden om de internationale erfaringer blev der målrettet søgt i et velegnet cluster af litteraturdatabaser (TOXCENTER) og samtidig i et par af de store databaser EMBASE og SCISEARCH, der ikke er indeholdt i dette cluster hos databaseværten STN (se beskrivelse under 2.3.1.2).

Der blev søgt på kombinationen af tekstilimprægnering og/eller de identificerede kemiske bestanddele i forhold til de registrerede symptomer inklusive ordet forgiftning.

2.3.1 Målrettede litteratursøgninger

2.3.1.1 Udarbejdelse af søgeprofilen

På baggrund af keywords fra Vernez et al. (2006) og litteraturhenvisninger heri blev det valgt at søge efter forgiftningstilfælde, hvor følgende ord og ordkombinationer indgik:

- Acute Respiratory Syndrome
- Lung Injury
- Pulmonary Toxicity
- Pulmonary Collapse
- Pneumonia
- Respiratory Disease.

Søgetermen for disse parametre er: ***Acute Respiratory Syndrome OR Lung Injury OR Pulmonary Toxicity OR Pulmonary Collapse OR Pneumonia OR Respiratory Disease.***

De nævnte forgiftningstilfælde kan forekomme ved eksponering for følgende:

- Proofing Spray
- Waterproofing Spray
- Spray Impregnation
- Fluoro Resin
- (Airborne Particle)

idet det viste sig, at ordet "textile" virker begrænsende på antallet af søgeresultater:

Søgeterm: ***Proofing Spray OR Waterproofing spray OR Spray Impregnation.***

³ Citat: Interestingly, during the winter 2002-2003, the Swiss Toxicological Information Centre had also recorded an unusual increase in respiratory troubles following household exposure to waterproofing sprays for conditioning of leather and textiles. After the occurrence of more than 150 such cases, three incriminated aerosols were removed from stores and distribution channels. Investigations by Public Health authorities showed that this outbreak of domestic cases also occurred after a formulation change of waterproofing agent. The same new acrylate fluoropolymer produced by the same manufacturer was found as the common component in both our occupational cases and the domestic cases (4). Referencen: Office Fédéral de la Santé Publique fra 2003 har ikke kunnet skaffes.

Andre forhold, der kan gøre sig gældende, er:

- Particle size
- Orifice spraying pressure.

2.3.1.2 Søgning i betalingsdatabaser

Ovenstående søgeprofil er brugt ved søgning i nedenstående databaser.

TOXCENTER (Toxicology Center) er en bibliografisk database, der dækker de farmakologiske, biokemiske, fysiologiske og toksikologiske effekter af lægemidler og andre kemikalier.

EMBASE (Excerpta Medica) er en bibliografisk database, der dækker litteratur på det biomedicinske og farmaceutiske område.

Science Citation Index (SciSearch[®]) indeholder alle optegnelser, der er publiceret i Science Citation Index Expanded[™].

Søgningen resulterede i 9 referencer, se Kapitel 8.

2.3.1.3 Søgning i gratis bibliografiske databaser

Den samlede søgeterm:

((Acute AND Respiratory AND Syndrome) OR (Lung AND Injury) OR (Pulmonary AND Toxicity) OR (Pulmonary AND collapse) OR Pneumonia OR (Respiratory AND disease)) AND ((Proofing AND Spray) OR (Waterproofing AND spray) OR (Spray AND Impregnation))
blev også brugt i PubMed og på Scirus.com.

Denne meget specifikke søgning gav 8 søgeresultater i PubMed samt 11 resultater i Scirus relateret til lungeeffekter efter brug af imprægneringsspray. Der er et vist overlap mellem referencerne fra betalingsdatabaserne og de gratis databaser. Den samlede referenceliste kan ses i Kapitel 8.

2.3.2 Refererede artikler og henvisninger

Såvel Vernez et al. (2006) som flere af de anskaffede artikler indeholder en række henvisninger til yderligere litteratur. Den fulde bibliografi for projektet omfatter en snes henvisninger og referencer til videnskabelige undersøgelser, se referencelisten (Kapitel 8). Flere af referencerne relaterer sig dog til imprægneringsprodukter til anvendelse på andet end tekstil.

Den identificerede relevante litteratur er blevet anskaffet med et par undtagelser, hvor gentagne bestillinger ikke har givet resultat. Desuden er tre af de identificerede arbejder blevet refereret fra det engelske abstract, idet de originale artikler er på japansk.

Litteraturen er blevet undersøgt for identifikation af de mulige årsagssammenhænge mellem forgiftninger/symptomer og eksponering for kemiske bestanddele (enkeltstoffer eller kombinationer) og/eller den fysiske beskaffenhed af aerosoler, herunder også de specielle forhold for nanoaerosoler. Kun et enkelt af de videnskabelige arbejder har beskæftiget sig med målinger på aerosoldiameteren. Vernez et al. (2006) indbefatter desuden en temmelig grov måling af størrelsesfordelingen på massebasis. De fleste artikler diskuterer dannelsen af meget fine aerosoler ved udspraying af væsker fra drivgasbeholdere og nævner, at dette forhold kan være medvirkende til de registrerede lungeeffekter.

2.4 Resultater

2.4.1 Data fra refererede artikler

2.4.1.1 Produktsammensætninger

Den indsamlede information er præsenteret i Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Samlet oversigt over tilgængelige kompositionsdata fra anskaffet litteratur

Rapporteret toksicitet	Imprægneringsmiddel/ virksomt stof	Opløsnings- middel	Drivmiddel	Reference
Hoste, åndenød, hovedpine, feber, kulderystelser (Refererer ikke specifikt til én enkelt stofblanding.)	Fluorcarboner, siliconeforbindelser, urethaner, estere/voks, phthalater	Alifatiske carbonhydrider - (heptan, methylhexan) - desuden cyclohexan. Evt. fx butylacetat	Propan, butan og/eller isobutan	(Jacobsen et al., 1999)
Akutte lungeskader	Fluorpolymer	1,1,1-Trichlorethan	Propan og butan	(Jinn et al., 1998)
Lungereaktioner	Blanding af fluoroacrylatpolymer og isoparaffine carbonhydrider	Er ændret - ikke oplyst fra hvad til hvad	Ikke oplyst	(Vernez et al., 2006)
Lungereaktioner	Fluorresin (fluorcarbon resin)	Petroleums-carbonhydrider	Butan/propan	(BfR 2006a)
Akutte respirations-symptomer. Feber	Fluoropolymerresin og en co-polymer, 1 % silikoneresin og 1 % polymeriserede C10-alkener	95 % Soltrol-10, der består af 70 % 2,2,4-trimethylpentan og 30 % C7- og andre C8-isoparaffiner. De 5 % er ikke oplyst	Pumpespray	(Laliberté et al., 1995)
Alvorlige respirationsproblemer	Nanospray med meget fin forstøvning - har siden vist sig ikke at være nanoaerosoler, sammensætning i øvrigt ikke oplyst		Drivgas er brugt, men sammensætning ikke oplyst	(Testud et al. 1998)/(BfR 2006a)
Respirationsproblemer	Alifatiske fluorforbindelser	n-Heptan; ethylacetat	Isobutan	(Burkardt et al., 1996)
Akutte lungeskader i forsøgsdyr	Perfluoralkylethyl acrylat/n-alkyl acrylat-copolymer 1 %	Naphta 95 % heptan 3 % ethylacetat 1 %	Carbondioxid	(Tashiro et al., 1998)
Læderspray. Hurtig vejrtrækning, lungeødemer og -blødninger og nogle dødsfald. Undersøgt i rotter og marsvin	Fluoralkener, fluorphenyl- og/eller fluoralkohol	C7-C8-alkaner og spor af ethylacetat og 2-butoxyethanol, dipropylenglykol methyl ether samt C10-C12-alkaner	Propan	(Hubbs et al., 1997)
Ikke tekstilspray Akut lungetoksicitet	Acrylat-fluorpolymer	C9 - C12-isoalkaner	Forstøvet med sprøjteaggregat	(Lazor-Blanchet et al., 2004)
Alvorlig lungeforandring	Fluorresin og silicone		Flydende petroleumsgas	(Bonte et al., 2003)
Respirationsproblemer	Fluorcarbon-komponent (fluorpolymer)			(Gregersen et al., 2006)
Morfologiske ændringer i lungevæv i forsøgsdyr	Fluorresin med/uden silicone	Ethylacetat, mineralisk tepentin, n-heptan	Propan	(Yamashita et al., 1997)
Lungekollaps ved aerosoldiameter op til 90 µm (mus)	Fluorresin	n-Heptan, ethylacetat	Flydende petroleumsgas	(Yamashita et al., 1997)

Rapporteret toksicitet	Imprægneringsmiddel/ virksomt stof	Opløsnings- middel	Drivmiddel	Reference
Alvorlig lungetoksicitet - meget gammel artikel	Melaminresin, Organisk methyl-sæbe	Petroleum, benzin, methylenchlorid, freon (trichlorofluoro- methan; dichlorofluoro- methan)	Propan Butan	(Thibaut et al., 1983)
Langvarig hoste, kortåndethed, brystsmerter som ved lungehinde- betændelse	1,2 % fluoralkylpolymer (FC-3537)	Isooctan	Propan	(Thibaut et al., 1983)
Kortåndethed, hoste og trykken for brystet	Fluorpolymer (FS-4565)	Hexan	Isobutan	(Smilkstein et al., 1992)

Den flydende petroleumsgas er en blanding af lavmolekylære carbonhydrider – formentlig mest propan, butan og isobutan.

En del af de fundne studier indeholder ikke oplysninger om sammensætningen af imprægneringsvæsken, og er derfor ikke taget med i tabellen.

2.4.2 Vurdering af rapporterede forgiftningstilfælde

Alle de tilfælde af forgiftninger, der er rapporteret for imprægneringsspray i de fundne referencer, har til fælles, at produkterne tidligere har været brugt uden rapporterede lungeskader, ofte gennem adskillige år. Det er også et fælles træk, at der umiddelbart før de observerede forgiftninger, er sket en omformulering af produktet. Det er ofte sket med henvisning til, at opløsningsmidlerne eller drivgasserne har været miljøskadelige og derfor skulle erstattes.

De mindre miljøskadelige opløsningsmidler, der derefter var tilladt, har ofte ikke kunnet opløse en tilstrækkelig mængde af de oprindeligt brugte vandafvisende imprægneringsmidler, som derfor er blevet erstattet med andre stoffer. Dette er bl.a. rapporteret i studier fra Schweiz, Frankrig, Danmark og USA (Vernez et al., 2006; BfR, 2006a; Gregersen et al., 2006; Smilkstein et al., 1992; Kulig et al., 1993).

I det hele taget er åndedrætsskader i forbindelse med brug af imprægneringsspray observeret i en række tilfælde (Burkardt et al., 1996; Tagawa et al., 2003). Mange af de øvrige referencer beskriver enkelttilfælde (Tanino et al., 1999; Kobayashi et al., 2006). Flere af referencerne pointerer, at der er røget tobak samtidig med sprayningen, eller at cigaretter er holdt mellem fingre, der stadig havde rester af imprægneringsvæske på sig. Dette gøres med henvisning til, at Teflon-forbindelser, der er en fluorcarbonpolymer, er kendt for ved ophedning at forårsage "polymer fume fever", og at der er rapporteret tilfælde af lungeødem på grund af pyrolytiske produkter fra disse polymerer (Jinn et al., 1998).

I to numre af Morbidity and Mortality Weekly Report numre fra 1993 refereres forgiftninger med en læderimprægneringsspray i Oregon (Smilkstein et al., 1992) samt en "epidemiologisk note" fra Colorado over tre cases (Kulig et al., 1993). I den redaktionelle kommentar efter selve rapporterne findes imidlertid en registrering af mindst 157 tilfælde af lægehenvendelser for

forgiftninger med samme produkt i USA. Den redaktionelle kommentar fortæller i begge tilfælde, at produkterne kort tid i forvejen var blevet omformuleret, idet brugen af 1,1,1-trichlorethan skulle udfases inden 1994 i henhold til Clean Air Act-ændringen i 1990. S sammensætningen af lædersprayvæskerne, der var involverede i forgiftningerne fremgår af Tabel 2.1. Den rapporterede sammensætning af sprayvæsken svarer til sammensætningen af flere tekstilsprayvæsker og er derfor taget med her.

Vernez et al. (2006) undersøgte retrospektivt ved hjælp af spørgeskemaer som opfølgning på en schweizisk opsamling af rapporterede forgiftninger (ca. 200 tilfælde) i hvor høj grad, eksponeringskoncentrationen havde haft indflydelse på forskellige parametre, fx med hensyn til henvendelse til læge/skadestue. I de tilfælde, hvor henvendelse til hospitalsvæsen havde fundet sted, er yderligere undersøgt resultaterne af kliniske undersøgelser og analyser foretaget på hospitalet.

Ud fra skemaerne blev genereret individuelle eksponeringsdata ud fra en klassisk 2 zone-model for aerosoldispergeringen i nær- og fjernområdet under anvendelse. De resulterende evaluerede dosis- og eksponeringsdata var spredt ud over adskillige størrelsesordner. Der blev ikke fundet sammenhæng mellem eksponeringen og indikatorer for sundhedseffekterne (egen opfattelse af alvorligheden og kliniske indikatorer). Der blev fundet en svag sammenhæng mellem uspecifikke inflammationsindikatorer, fx leukocytter og C-reaktivt protein (en test, der måler blodets indhold af et protein, som indikerer en akut inflammation) og den maksimale eksponeringskoncentration.

De fundne resultater viste, at der var stor individuel variation, hvilket indikerer, at en eller flere indirekte mekanismer er bestemmende for udviklingen af respirationsproblemerne. Der kunne ikke findes en tærskelværdi for sikker eksponering. Dette indikerer, at øgede krav til omgivelserne (udluftning, gennemtræk, rumstørrelse) under anvendelse ikke er nok til at forebygge fremtidige udbrud af forgiftninger med imprægneringsspray. Forfatterne konkluderer, at der skal tages flere forholdsregler inden markedsføring af nye sprayprodukter.

2.4.3 Andre oplysninger fra indhentet litteratur

Yamashita og Tanaka (1995) undersøgte administration af aerosoler af en række vandskyende produkter til hunmus af CD-1 stammen. De fandt, at recepter indeholdende fluorresin fremkaldte akut åndedrætssygdom, men at ingen af de andre ingredienser virkede på den måde. De refererer til nyligt forudgående forgiftningstilfælde og diskuterer, at ændringer i opløsningsmidler letter aerosoldannelsen og giver mindre dråbestørrelse. Dette kunne forklare den øgede toksicitet af den omformulerede sprayvæske.

Ligeledes i CD-1 hunmus undersøgte Yamashita et al. (1997) et par år senere toksiciteten af en sprayvæske, der var gjort vandafvisende med fluorcarbonresin. Denne gang blev forskellige gennemsnitlige aerosoldiametre i udsprayningstågen gjort til genstand for testning. Artiklen viser, at aerosolens størrelse er af stor betydning. Når aerosoldiameteren steg til 89,1 μm med 0,2 % aerosoler med en diameter mindre end eller lig med 10 μm , sås ingen toksicitet af fluorcarbonresinet. Ved en gennemsnitlig aerosoldiameter i udsprayningstågen på 62,0 μm med 1,6 % af aerosolerne med en diameter mindre end eller lig med 10 μm fandtes derimod en lang række toksiske lungeforandringer i musene.

Tashiro et al. (1997) undersøgte virkningen af en tekstilspray indeholdende perfluor-alkylethylacrylat/n-alkylacrylat-copolymer som imprægneringsmiddel på rotter. Der blev taget prøver af den stærkt ødelagte overfladeslim i rotternes lunger. Gruppen undersøgte derefter, om det kunne lade sig gøre at administrere ny overfladeslim.

Forsøget skulle undersøge, om det kunne lade sig gøre at behandle beskadigede lunger ved inhalation af en aerosol af lungeoverfladeslim (fra svin). Forsøget demonstrerer samtidig, at en kommercielt tilgængelig tekstilspray virker stærkt ødelæggende på rottelunger.

Hubbs et al. (1997) undersøgte dels produktsammensætning, dels virkningen på marsvine- og rottelunger af et imprægneringsprodukt (til læder). Produktet havde efter en omformulering været årsag til et meget stort antal indåndingssygdomme i mennesker. Det tidligere produkt forårsagede ingen toksiske forandringer i marsvine- eller rottelunger. Det ny sprayprodukt fremkaldte hurtig respiration, lungeødemer, lungeblødninger og enkelte dødsfald i marsvin og rotter, der eksponeredes. De elektronmikroskopiske prøver viste direkte cytotoxicitet i lungerne med alveolær nekrose i type 1-cellerne og interstitielle ødemer visse steder i lungerne og ingen effekter i andre prøver. Forsøget viste, at det gamle produkt indeholdende fluoralkaner ikke viste lungetoksicitet, mens det ny produkt, der ligeledes indeholdt fluoralkaner, udviste toksicitet i såvel marsvin som rotter. Ændringen af sammensætningen af produktet var sket i forbindelse med, at 1,1,1-trichloroethan skulle udfases (Clean Air Act tilføjelse fra 1990).

2.4.4 Nanoaerosoler

Nanoaerosoler anvendes her som betegnelse for små (< 100 nm) enheder af stoffer eller materialer, der er suspenderet i luft, og som ikke er på gasform. Der kan være tale om materialer på flydende eller fast form, herunder amorf strukturer.

Det var som allerede rapporteret ikke muligt at finde litteraturoplysninger om eventuelle sundhedseffekter af spray med nanoaerosoler – bortset fra pressemeddelelsen omtalt nedenfor.

Det tyske forbundsinstitut for Risikovurdering (BfR) diskuterede på et ekspertmøde den 7. april 2006, om de kunne nå frem til årsagen til 97 forgiftningstilfælde, heraf nogle alvorlige, som var udløst af to nye sprayprodukter til forsegling, der indeholdt nanopartikler (BfR, 2006a). Ekspertmødet analyserede, hvorvidt åndedrætsforstyrrelser og lungeødemer kunne være udløst af nanoaerosolerne i de 2 produkter, eller om andre farlige stoffer fra traditionelle imprægneringsmidler kunne være ansvarlige. Fordi leverandørerne af de 2 produkter ikke kunne levere fulde produktdeklarationer, var det ikke muligt at diskutere på et tilstrækkeligt videnskabeligt grundlag. Man blev dog enige om, at en klassisk toksikologisk afvejning af de enkelte komponenter i en blanding ikke er nok, når produktet påføres fra en aerosolspray med drivgas. Her spiller de fysiske faktorer, som fx dråbestørrelse, en afgørende rolle for toksiske effekter i luftvejene.

Sundhedseffekterne af produkter fra en drivgasspray kan kun afgøres med en teststrategi, der efterligner de virkelige påføringsforhold indendørs.

Efterfølgende (26. maj 2006) udsendte BfR en pressemeddelelse (BfR, 2006b) om, at de to forseglingspray slet ikke indeholdt nanoaerosoler

(aerosoler < 100 nanometer). Henvisningen til "nano" i markedsføringen af produkterne skulle påpege det meget tynde lag forsegl, der var nødvendigt. Årsagen til de 110 tilfælde af sundhedsskader, heraf nogle alvorlige, er stadig ikke klarlagt.

Der findes således indtil videre ikke eksempler på direkte påviselige toksiske lungepåvirkninger på grund af nanoaerosoler i sprayprodukter.

2.5 Sammenfatning af resultaterne og konklusion

Der blev fundet en række artikler med oplysninger dels om toksiske effekter i forbindelse med sprayimprægnering, dels imprægneringsmidlernes sammensætning med hensyn til imprægneringsmiddel, opløsningsmiddel og eventuel drivgas.

Enkelte imprægneringsspray, der har forårsaget toksicitet i mennesker, har efterfølgende været testet i dyremodeller.

Mange forgiftningstilfælde, der er rapporteret for imprægneringsspray, har til fælles, at produkter med samme navne tidligere har været brugt uden rapporterede lungeskader. Der er umiddelbart før de observerede forgiftninger sket en omformulering af produkterne, ofte i forbindelse med strengere miljølovgivning, hvor de oprindelige opløsningsmidler eller drivgasser blev anset for skadelige for miljøet og derfor skulle erstattes.

De mere miljøvenlige opløsningsmidler, der derefter blev anvendt, har ofte ikke kunnet opløse en tilstrækkelig mængde af de oprindeligt brugte vandafvisende imprægneringsmidler, som derfor er blevet erstattet med andre kemiske forbindelser.

I Vernez et al., 2006 findes en grov måling af aerosolstørrelsesfordeling på massebasis. For flere produkter, som har medført luftvejsproblemer hos brugerne, var størrelsen for 90 % af aerosoldråberne ca. 2-10 μm (Vernez et al, 2006). De fleste artikler, der er refereret, diskuterer betydningen af, at drivgasser i aerosolerne sænker den gennemsnitlige aerosoldiameter i udsprayningstågen.

Sprayimprægneringsmidler, der er involveret i rapporterede forgiftningstilfælde, indeholder oftest en form for fluorcarbon-polymer. Der findes ikke egentlige beskrivelser af forbindelserne, fx i form af et CAS-nr., men i nogle få amerikanske rapporter findes nogle kemikaliebeskrivende bogstav/talreferencer, så det bør være muligt at finde nærmere beskrivelser af de kemiske strukturer. På den anden side er opløsningsmidler og drivmidler generelt entydigt beskrevet, men der er sjældent tale om mængdeangivelser.

Helt overordnet og efter gennemgang af de mange referencer er det stadig ikke klart, om de registrerede lungepåvirkninger skyldes en form for akut kemisk lungebetændelse, eller om det kunne være lungernes reaktion på en fint forstøvet hydrofob tåge, der trænger ned i de fineste luftrørsforgreninger. Der mangler i litteraturen både data for aerosolstørrelse og kemisk sammensætning. Når disse data er tilvejebragt, vil der være behov for eksperimentelle toksikologiske undersøgelser af de påviste stoffer, herunder af stofferne på aerosolform samt betydningen af aerosolstørrelse.

3 Kortlægning

3.1 Indledning

3.1.1 Formål

Formålet med kortlægningen har været at:

- identificere, hvilke produkter inden for kategorien spraymidler til tekstilimpregnering der er mest udbredt/anvendt
- fremskaffe produkter til kemiske analyser
- forsøge at fremskaffe oplysninger om materialerne (herunder indholdsstoffer) i de aktuelle produkter.

Undersøgelsen af, hvilke produkter inden for kategorien der findes på markedet, har været forudsætningen for den videre vurdering af produkterne.

3.1.2 Afgrænsning

Som beskrevet i Kapitel 0 findes der en lang række forskellige imprægneringsmidler, der sælges direkte til forbrugerne som midler til efterbehandling af forskellige typer tekstiler for primært at opnå en vand- og smudsafvisende effekt.

Det er af Miljøstyrelsen valgt at fokusere på produktkategorien *spraymidler*⁴ til tekstilimpregnering. Dvs. at tekstilimpregneringsmidler, der skal anvendes i forbindelse med vask af tekstiler eller skal påsmøres tekstilerne, ikke er medtaget i projektet.

3.1.3 Fremgangsmåde

I kortlægningen (herunder indkøb af produkter) indgår følgende aktiviteter:

- Internetsøgning
- Kontakt til detailhandel
- Kontakt til producenter og leverandører.

Det er i kortlægningen tilstræbt at medtage både dyre og billigere produkter.

Det er ikke muligt via Danmarks Statistik at foretage en mængdemæssig kortlægning af forbruget af spraymidler til tekstilimpregnering. Skat oplyser, at der ikke findes en KN-kode⁵, der omhandler disse produkter alene.

3.2 Indkøb

Den del af kortlægningen, der omhandler indkøb af produkter, har omfattet:

- Internetsøgning - indkøb i internetbutikker og kontakt til forhandlere
- Butiksbesøg - indkøb i fysiske butikker.

⁴ Henholdsvis med og uden drivgas

⁵ KN-kode er et 8-cifret varekodennummer (KN ~ kombineret nomenklatur)

Der er indkøbt produkter til tekstilimpregnering inden for produktgrupperne:

- Produkter til impregnering af fodtøj
- Produkter til impregnering af telte og lignende
- Produkter til impregnering af møbler
- Produkter til impregnering af beklædning til udendørs brug som fx jakker eller lignende.

Udvælgelseskriterierne for indkøb af produkter har primært været, at det skal være produkter, der sælges i et vist omfang. Dette kriterium har primært kunnet anvendes, hvor der har været tale om besøg i fysiske butikker, hvor personalet er blevet spurgt om, hvilke af deres produkter der "går bedst", mens det ikke har kunnet anvendes ved handel på internettet.

3.2.1 Internetsøgning og handel

Der er primært søgt via Google.dk på ordkombinationen tekstilimpregnering og spray. Derudover er hjemmesider registreret i kataloger, dagblade og magasiner besøgt.

3.2.1.1 Henvendelse til forhandlere

På baggrund af internetsøgningerne har der været rettet henvendelse til en række af de firmaer bag internetbutikkerne, der forhandler spraymidler til tekstilimpregnering.

Henvendelse til forhandlere/importører har omhandlet oplysninger om indholdsstoffer (sikkerhedsdatablade) i de enkelte produkter samt forespørgsel om solgte mængder.

Langt de fleste forhandlere/importører har fremsendt oplysninger om indholdsstoffer i form af sikkerhedsdatablade, hvorimod anmodning om oplysninger om solgte mængder er imødekommet i så begrænset et omfang, at det ikke er muligt at anslå det totale salg/forbrug i Danmark af produkttypen "Sprayprodukter til tekstilimpregnering".

3.2.2 Butiksbesøg

Der har været aflagt besøg hos en lang række butikker, herunder:

- Møbelhandlere
- Materialister
- Skotøjshandlere
- Sportsbutikker/"friluftsboutikker"
- Supermarkeder
- Stormagasiner
- Byggemarkeder
- Autotilbehørsbutikker.

Ved butiksbesøg er der bl.a. blevet spurgt om, hvilke produkter der sælges flest af, ligesom der er blevet spurgt om, hvorvidt forbrugerne anmoder om vejledning i forbindelse med indkøb af produkterne. Kun få af de besøgte butikker oplyste, at forbrugerne efterlyste vejledning i forbindelse med indkøb af produkterne, og i de få tilfælde, hvor det skete, omhandlede ønsket om vejledning primært, hvilket produkt der var "bedst".

3.3 Produkter

Alle produkter er indkøbt i landsdækkende butikskæder eller på internettet.

Kortlægningen resulterede i registrering af 29 produkter, heraf 5 på internettet.

Nogle af specialbutikkerne (fx møbelhandlere og skotøjshandlere) forhandler typisk kun ét produkt, mens andre butikker (fx materialister, sportsbutikker, byggemarkeder etc.) i nogle tilfælde forhandler flere produkter. I de sidstnævnte tilfælde er der blevet spurgt til, hvilke produkter der sælger bedst, og det er primært disse produkter, der er blevet indkøbt.

I forbindelse med kontakt til importører har flere af disse oplyst, at der inden for produktkategorien i en vis udstrækning anvendes "private labelling" forstået således, at forhandlere importerer (eller køber hos en importør) identiske produkter og herefter giver produkterne forskellige navne.

3.3.1 Produktoversigt

Af Tabel 3.1 fremgår deklarerede stoffer for det enkelte produkt af de kortlagte spraymidler til tekstilimpregnering. Oplysningerne stammer dels fra emballagen, dels fra det enkelte produkts sikkerhedsdatablad (MSDS).

Tabel 3.1 Oversigt over produkter. Oplysninger stammer fra henholdsvis emballage og sikkerhedsdatablade

Nr.	Spray/pumpe	Fare-symboler	Indholdsstoffer	CAS-nr.	R- og S-sætninger
1	Spray	Fx	<i>Intet sikkerhedsdatablad. Produktet er udgået.</i> Dimethylether Heptan Ethylacetat Sec-butylacetat Fluoropolymer	115-10-6 142-82-5 141-78-6 105-46-4	-
2	Pumpe - spray kan fås			-	Ingen R- eller S-sætninger
3	Spray	F, Xi, N (MSDS)	Lavtkogende hydrogeneret nafta	64742-49-0	R11, R38, R51/53, R67 S2, S23, S24, S51, S61
			Butylacetat	123-86-4	
4	Pumpe		Modificeret organofunktionel siloxanpolymer	Ikke oplyst	Ingen R- eller S-sætninger
5	Spray	F, Xi	Propan-1-ol	71-23-8	R11, R41, R67 S(2), S7, S16, S26, S24/25
			Silicone		
			2-propanol	67-63-0	
6	Spray	Fx, Xi, N (MSDS)	3M Fluortensid	-	R12, R38, R51/53, R67 S23, S51, S61
			Butan (indhold < 0,1 % 1,3 Butadien)	106-97-8	
			Propan	74-98-6	
			Lavtkogende hydrogeneret nafta, nafta (råolie), hydrogenbehandlet let (< 0,1 % benzen)	64742-49-0	
			Propan-2-ol; isopropylalkohol	67-63-0	
			Isopropylacetat	203-561-1	
7	Pumpe		Propan-2-ol	67-63-0	S26, S61

Nr.	Spray/ pumpe	Fare- symboler	Indholdsstoffer	CAS-nr.	R- og S- sætninger
8	Spray	F, Xn, N	Lavtkogende hydrogeneret nafta, naphta (råolie), hydrogenbehandlet let (< 0,1% benzen)	64742-49-0	R11, R36/38, R51/53, R67 S2, S16, S23, S26, S51, S61,
			Isopropylalkohol, propan-2-ol	67-63-0	
			Isopropylacetat	108-21-4	
9	Spray	Fx, Xi, N	Naphta (råolie), hydrogenbehandlet let	64742-49-0	R12, R38, R51/53, R67 S2, S3, S9, S16, S51, S56
			2-Propanol	67-63-0	
			Naphta (råolie), hydrogenbehandlet tung	64742-48-9	
			Propan i flydende tilstand	74-98-6	
			Butan, kemisk rent	106-97-8	
10	Pumpe		Propan-2-ol	67-63-0	Ingen
			Paraffiner		
			Voks		
11	Pumpe		Fluorcarbon-resin	Ikke oplyst	R52/53 S7, S16, S24/25, S26, S61
			Kationisk tensider	Ikke oplyst	
			Ikke-ioniske tensider	Ikke oplyst	
			Propan-2-ol	67-63-0	
12	Spray	Fx, Xi, N	Naphta (råolie), hydrogenbehandlet let	64742-49-0	R12, R38, R51/53, R67 S2, S3, S9, S16, S51, S56
			2-Propanol	67-63-0	
			Naphta (råolie), hydrogenbehandlet tung	64742-48-9	
			Propan i flydende tilstand	74-98-6	
			Butan, kemisk rent	106-97-8	
13	Spray	Fx	<i>Intet sikkerhedsdatablad. Produktet er udgået.</i>	-	
			Dimethylether	115-10-6	
			Heptan	142-82-5	
			Ethylacetat	141-78-6	
			Sec-butylacetat	105-46-4	
			Fluoro polymer		
14	Spray	Fx, Xi, N (MSDS)	Naphta (petroleum), let hydrogeneret	64742-49-0	R12, R38, R51/53, R67 S2, S16, S23, S29, S51
			Isobutan	75-28-5	
			Propan	74-98-6	
			Butan	106-97-8	
			n-Butylacetat	123-86-4	
15	Pumpe	F *, Xn (MSDS)	Blanding af organiske opløsningsmidler med specielle additiver	-	R10, R65, R67 S2, S7, S16, S24/25, S33, S62
			Iso-Alkan	90622-57-4	
			n-Butylacetat	123-86-4	
			Isopropylacetat	108-21-4	
16	Pumpe		Perfluoralkylacrylcopolymerisat	Ikke oplyst	Ingen R-sætninger. S2, S23, S24/25, S26, S36/37/39, S46
17	Pumpe		Vandholdig blanding af kaliumsalte	-	Ingen R-sætninger. S2, S25
			Eddikesyre	64-19-7	
18	Spray	Fx	Propan	74-98-6	R12, R66 S2, S46
			Butan	106-97-8	
			Kulbrinter, C4, 1,3-butadien-fri, polymeriseret	Ikke oplyst	
19	Spray	F, Xi	Isopropanol	67-63-0	R11, R36, R67 S2, S16, S26, S51
20	Spray		<i>Intet sikkerhedsdatablad</i>		
			Indeholder petroleumdestillater		
			Indeholder CO ₂ som drivgas	124-38-9	

Nr.	Spray/ pumpe	Fare- symboler	Indholdsstoffer	CAS-nr.	R- og S- sætninger
21	Spray		<i>Intet sikkerhedsdatablad</i>		
			Indeholder petroleumdestillater		
			Indeholder CO ₂ som drivgas	124-38-9	
22	Spray	Xi, N, Fx	Blanding af heptan-isomerer	67-63-0	R12, R38, R51/53 S2,S3,S0, S16, S51, S56
			2-Propanol	74-98-6	
			Aromatfri benzin	106-97-8	
			propan i flydende tilstand		
		Butan kemisk rent			
23	Pumpe		Myresyre	64-18-6	
			Methanol	67-56-1	
24	Pumpe		Methanol		S2
25	Spray	Fx, Xi	Dimethylether	115-10-6	R12, R36, R67 S2, S23-a, S26, S46, S51
			Ethylacetat	141-78-6	
			Ethanol	64-17-5	
			Propan-2-ol	67-63-0	
26	Spray	Fx	Naphta (råolie), hydroafsvovlet tung (<0,1 % benzen)	Ikke oplyst	R12 S2, S16, S23, S24, S46, S51
			Råoliegasser, fortættede (<0,1 % 1,3 butadien)	Ikke oplyst	
Ikke købt	Spray	Fx	Heptan	142-82-5	R12*, R38, R67, R50/53 S2, S29, S51, S61
			2-Propanol	67-63-0	
			Isopropylacetat	108-21-4	
			Butan (drivgas)	106-97-8	
Ikke købt	Pumpe		<i>Intet sikkerhedsdatablad, produktet er vandbaseret.</i>		
Ikke købt	Pumpe		<i>Intet sikkerhedsdatablad, produktet er vandbaseret.</i>		

* Fejl i leverandørbrugsanvisning, korrekt mærkning er anført.

3.3.2 Lovgivningsmæssige forhold

Forbrugerprodukter beregnet til tekstilimpregnering skal følge de almindelige regler i forhold til Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 329 af 16. maj 2002 om klassificering, emballering, mærkning, salg og opbevaring af kemiske stoffer og produkter (Miljøstyrelsen, 2002).

Hvis produkterne indeholder stoffer, der er optaget på listen over farlige stoffer i Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 923 af 28. september 2005, skal der mærkes i overensstemmelse med klassificeringerne heri (Miljøstyrelsen, 2007). Desuden kan der være forbud mod brug i aerosolbeholdere (Aemærkning).

Desuden bliver virksomheder, der producerer, importerer, bruger eller distribuerer kemiske stoffer og produkter, pålagt nye forpligtelser i forbindelse med implementeringen af EU's kemikaliereform REACH ((EF) Nr. 1907/2006). REACH trådte i kraft den 1. juni 2007, men implementeres trinvis over 15 år. REACH pålægger bl.a. producenter og importører at registrere kemiske stoffer, og i denne forbindelse at indsende data om stoffernes egenskaber til et centralt Kemikalieagentur. Desuden skal producenter og importører af stoffer, hvortil der kræves et sikkerhedsdatablad, videregive detaljerede oplysninger til deres kunder om, hvordan disse stoffer kan håndteres forsvarligt.

Endelig skal driv- og opløsningsmidler i produkter beregnet til tekstilimpregnering, der sælges i aerosolbeholdere, være i overensstemmelse

med Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 571 af 29. november 1984 om anvendelse af driv- og opløsningsmidler i aerosolbeholdere (Miljøstyrelsen, 1984). Aerosolbeholdere er defineret som beholdere med et rumindhold på højst 1,0 L, indeholdende en væske eller fordråbet gas beregnet til udtømmning via en anordning, således at indholdet udtømmes i form af faste eller flydende aerosoler eller i form af skum.

Kun driv- og opløsningsmidler, der findes på bilag 1 i bekendtgørelsen, må findes i koncentrationer over 1 %, medmindre de er omfattet af anden lovgivning. Som driv- og opløsningsmidler betegnes i denne forbindelse alle kemiske stoffer, der indgår i aerosolbeholdere, med kogepunkt under 168 °C (Miljøstyrelsen, 1984). Da denne bekendtgørelse er af ældre dato, indeholder positivlisten i bilag 1 dog stoffer, der ikke længere er tilladt i spraydåser som følge af anden lovgivning. Dette omhandler stoffer med AE-mærkningen i Listen over farlige stoffer og stoffer, der er reguleret via bekendtgørelsen om visse ozonlagsnedbrydende stoffer.

Miljøstyrelsen kan i særlige tilfælde, hvor hverken sundheds- eller miljømæssige forhold taler imod det, tillade, at reglerne i bekendtgørelsen fraviges. Anmodninger om fravigelse fra reglerne skal behandles af Miljøstyrelsen i løbet af 45 dage.

4 Eksperimentelle undersøgelser

4.1 Baggrund. Opsummering af litteraturindsamling og kortlægning

Der er registreret 29 produkter, hvoraf der er indkøbt 26, som det fremgår af Tabel 3.1. Det er i et vist omfang lykkedes at få oplysninger om indholdet af opløsningsmidler og drivmidler primært ud fra de anskaffede sikkerhedsdatablade. Disse oplysninger fremgår ligeledes af Tabel 3.1. For nogle produkter fremgår endvidere, hvilken belægningstype (fluorpolymer, silikonebaseret e.l.) der er anvendt.

Oplysningerne er sammenfattet i Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Oversigt over forhåndskendskab til indholdsstoffer fordelt på spray- og pumpeprodukter.

	Antal sprayprodukter	Antal pumpeprodukter	I alt
I alt	17	12	29
<i>Virksomt stof:</i>			
Fluorpolymerbaserede	4	2	6
Siliconebaserede	3	1	4
Voks	0	1	1
Ej oplyst	10	8	18
<i>Opløsningsmiddel:</i>			
Organisk opløsningsmiddel ¹	16	6	22
Vand	0	3	3
Ej oplyst	1	3	4

¹Alkoholer, ketoner, estre, oliefraktioner ("nafta", petroleumdestillater). I nogle tilfælde er der tale om blandinger af vand og opløsningsmidler.

For de produkter, hvor det virksomme stof (belægningstypen) er oplyst, er der enten tale om fluorbaserede produkter eller silikone-/siloxanbaserede produkter. Endvidere er et enkelt produkt baseret på voks. I ingen tilfælde er den nøjagtige kemiske struktur af den anvendte belægning oplyst.

Langt de fleste produkter indeholder organiske opløsningsmidler, der enten udgør hovedbestanddelen i produktet eller findes i en blanding med vand. Enkelte pumpeprodukter opgives til at være rent vandbaserede, og i disse produkter er det ikke klart, hvilken type belægningstype der er tale om.

De gennemførte litteratursøgninger viser, at de produkter, der har forårsaget helbredseffekter, overvejende indeholder fluorholdige polymerer (15 ud af 17 produkter). For 1 produkt er indholdet ikke angivet, og det sidste produkt, der er beskrevet i en ældre artikel, indeholder melamin. Det skal bemærkes, at enkelte produkter ud over fluorforbindelser også indeholder silikoneforbindelser.

Det er derfor mest sandsynligt, at produkter indeholdende fluorpolymer under visse omstændigheder kan give uønskede helbredseffekter i luftvejene. Disse helbredseffekter kan principielt skyldes følgende virkninger eller en kombination heraf:

1. De anvendte fluorforbindelser er direkte toksiske over for luftveje/lungevæv.
2. Ved anvendelse dannes små aerosoler, der kan trænge dybt ned i lungevævet og fx give anledning til en skadelig betændelsestilstand.
3. De opløsningsmidler, der anvendes til netop fluorforbindelser, er skadelige ved den resulterende koncentration.

Der er i litteraturen (Yamashita et al., 1995) indikationer på, at aerosolstørrelse spiller en rolle. Det vides fra andre sammenhænge, at visse materialer, der ikke er toksiske, når de forefindes som større aerosoler, kan være toksiske, når de forefindes som nanoaerosoler (diameter < 100 nm). Det har ikke været muligt at finde tilgængelig viden, der tyder på, at fluorpolymerer på fast eller ikke-aerosol form generelt er toksiske.

Imprægneringsmidler, der anvendes som spray (under tryk og med drivgas) eller ved hjælp af en pumpe, påføres det eksponerede materiale i form af aerosoler i varierende størrelser, der deponerer på materialet. Spraymidler giver anledning til mindre aerosoler (~10 µm) end pumpedrevne midler (~100 µm). De primære dråber vil imidlertid overvejende bestå af meget flygtige organiske opløsningsmidler eller vand, der hurtigt fordamper og dermed kan efterlade væsentlig mindre aerosoler bestående af ikke-flygtigt materiale.

På baggrund af ovenstående er følgende eksperimentelle undersøgelser gennemført:

- Bestemmelse af størrelsesfordelingen af frigivne aerosoler både under anvendelse og i et veldefineret tidsrum efter anvendelsen.
- Screening for evt. indhold af fluor og/eller silicium (eftersom selve imprægneringsmaterialet i mange tilfælde ikke er kendt).
- Undersøgelse af sammensætningen af det anvendte opløsningsmiddel, herunder indhold af andre organiske additiver og mikrokomponenter, samt indhold af monomerer eller oligomerer af det anvendte imprægneringsmateriale.

4.2 Udvalgelse af produkter

Der er udvalgt 16 produkter til analyser ud fra, at både spray- og pumpeprodukter skal være repræsenteret, at både fluor- og silikonebaserede produkter undersøges, samt at både produkter med kendt og ukendt virkningsstof undersøges. De valgte produkter fremgår af Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Produkter udvalgt til analyse.

Nr.	Virksomt stof	Aerosolmekanisme
1	Fluoropolymer	Spray
3	Ukendt	Spray
4	Siloxanpolymer	Pumpe
6	Fluoropolymer	Spray
8	Ukendt	Spray
9	Ukendt	Spray
11	Fluoropolymer	Pumpe
14	Ukendt	Spray
15	Ukendt	Pumpe
16	Ukendt	Pumpe
18	Silikone	Spray
20	Silikone	Spray
21	Fluoropolymer	Spray
24	Ukendt	Pumpe

Nr.	Virksomt stof	Aerosolmekanisme
25	Ukendt	Spray
26	Ukendt	Spray

4.3 Analyseprogram

4.3.1 Screeningsanalyser

Røntgen

Der er foretaget en screening for indhold af grundstofferne fluor og silicium ved hjælp af bølglængdedispersiv røntgenspektroskopi. Dette er en hurtig metode til at afgøre, om imprægneringsmidlet er baseret på fluorforbindelser, silikoneforbindelser eller andet.

Ufarvet bomuld blev imprægneret med produktet i 10 sekunder. Prøverne blev analyseret direkte med den imprægnerede side vendt mod røntgenrøret efter afdampning af opløsningsmiddel. Resultatet giver et kvantitativt mål for indholdet af fluor og silicium. Grundstoffer med atomnummer større end fluor detekteres ligeledes ved denne metode, hvis de er til stede i signifikante mængder.

Tabel 4.3 Parametre for røntgenmålinger

Røntgenudstyr	Bølglængdedispersivt røntgenudstyr model Philips PW 2400 med UNIQUANT beregningsprogram ver 5.49
Tælletid	6-20 sek. pr. grundstof
Effekt rør	2400 W

Den opnåede viden om indhold af grundstoffer har dannet grundlag for at målrette de efterfølgende GC/MS-analyser, så der er opnået størst mulig viden om indholdsstoffer og belægningstype.

Aerosolmålinger

For aerosolanalyserne har det ikke været nødvendigt at foretage en adskillelse af kvalitative og kvantitative målinger, idet målingerne altid er kvantitative og som resultat giver antal aerosoler pr. volumenenhed. Se endvidere 4.3.2.6.

Semikvantitativ GC/MS-screening

En delmængde af prøverne (ca. 2-3 gram) er afvejet og tilsat en kendt mængde dichlormethan indeholdende interne standarder. Der blev tilsat intern standard med henblik på at opnå semikvantitative resultater. Produkterne blev sprøjtet direkte i en målekolbe og opløst i dichlormethan. Ekstrakterne er efterfølgende analyseret ved gaschromatografi (GC/MS).

Resultaterne ved denne analyse dækker de semiflygtige forbindelser og således ikke drivgasser eller de mest flygtige organiske solventer. Påviste komponenter er i forbindelse med den udførte screening alene identificeret ved sammenligning med NIST MS-bibliotek (NIST02 Version 2.0).

Detektionsgrænsen for analysemetoden er estimeret til 0,01 mg/g, og måleusikkerheden er estimeret til $\pm 20\%$, dog højere for enkelte komponenter, idet der kun er foretaget en semikvantificering over for en intern standard, brombenzen. Der er i enkelte tilfælde anvendt en anden intern standard, o-terphenyl, pga. interferens i forhold til brombenzen.

Tabel 4.4 GC/MS-analyseparametre

GC/MS-instrument	Agilent HP 5973 ALS
GC-parametre	Kolonne: Zebron ZB-1, 20 m x 0,18 mm id., 0,18 µm filmtykkelse Bæregas: Helium, konstant flow ved 0,8 ml/min. Ovnprogram.: 40 °C i 2 min., 15 °C/min. til 300 °C Injektion: 275 °C, split 1:10.
MS-parametre	Scan mode: 35-550 m/z Solvent delay: 2 min

Prøverne er endvidere screenet for flygtige komponenter ved hjælp af fast-fase mikroekstraktion (SPME), hvilket gør det muligt at detektere meget flygtige stoffer, idet der ikke anvendes opløsningsmidler, der kan interferere med disse stoffer.

En delmængde, ca. 0,2 gram, af prøverne er afvejet direkte i headspace-glas. Gasfasen er efterfølgende analyseret ved SPME-GC/MS.

Resultaterne ved denne analyse dækker primært indholdet af drivgasser og organiske solventer. Påviste komponenter er i forbindelse med den udførte screening alene identificeret ved sammenligning med NIST MS-bibliotek (NIST02 Version 2.0).

Detektionsgrænsen for analysemetoden er estimeret til 0,001-0,1 mg/g, men vil være afhængig af den enkelte komponents damptryk og affinitet over for den anvendte SPME-fiber. Der ikke foretaget nogen vurdering af mængden af de identificerede stoffer i produktet, da resultaterne alene er kvalitative, og derfor opgives ingen analyseusikkerhed.

Tabel 4.5 SPME-GC/MS-analyseparametre

GC/MS-instrument	Finnigan Focus GC-DSQ
GC-parametre	Kolonne: Zebron ZB-1, 30 m x 0,25 mm id., 1,0 µm filmtykkelse Bæregas: Helium, konstant flow ved 0,8 ml/min. Ovnprogram: 40 °C i 1 min., 10 °C/min. til 275 °C, 275 °C i 10 min. Injektion: 275 °C, split 20 ml/min.
SPME-parametre	Fiber: 85 µm Carboxen/PDMS Absorption: 35 °C, 15 min. Desorption: 3 min.
MS-parametre	Scan mode: 35-450 m/z Ionkilde 225 °C

Kombinationen af røntgen- og GC/MS-analyser kan give information om, hvilken type af imprægnering, der opnås ved de forskellige produkter, og hvilke kemiske komponenter der indgår i strukturen. Det skal dog understreges, at den færdige overflade/imprægnering typisk vil være et polymeriseret materiale, for hvilket den eksakte struktur kan være svær at fastlægge endeligt.

4.3.2 Kvantitative analyser

I samarbejde med Miljøstyrelsen er der på baggrund af screeningsanalyserne udvalgt 10 produkter til kvantitative analyser. Dog er der udført aerosolanalyser af alle 16 produkter fra screeningsfasen.

Med udgangspunkt i, hvilke stoffer der er identificeret ved screeningsanalyserne, samt en vurdering af de forskellige stoffers relevans for en sundhedsvurdering er der udvalgt en række organiske komponenter i de 10 produkter, som ønskes kvantificeret. For at kunne kvantificere de udvalgte organiske komponenter er det nødvendigt at anvende tre forskellige

analysemetoder pga. stoffernes forskellighed mht. flygtighed. Det vurderes ud fra screeningsanalyserne, at det ikke er relevant at analysere alle produkter med alle metoder og for alle komponenter. Til identifikation og kvantificering af de organiske komponenter blev der anvendt eksterne standarder. Der er udført dobbeltbestemmelser. Detektionsgrænserne er estimeret ud fra analyse af eksterne standarder og fremgår af resultattabellerne. Analysemetodernes analyseusikkerhed er vurderet til 10 %, mens usikkerhed på dobbeltbestemmelser fremgår af resultattabellerne.

4.3.2.1 GC/MS-analyse af dichlormethanopløsning

En delmængde af prøverne (2-3 gram) er afvejet og tilsat en kendt mængde dichlormethan (50 ml) indeholdende interne standarder. Prøverne er efterfølgende analyseret ved GC/MS, se Tabel 4.6.

Ved denne metode er det muligt at kvantificere følgende forbindelser: n-butylacetat, n-propylacetat, 2-butoxyethylacetat, d-limonen, toluen, ethylbenzen, xylen, dodecamethylpentasiloxan, 1-perfluoroctan-1-ol og andre fluorforbindelser. Følgende produkter er analyseret: 1, 3, 4, 8, 14, 16, 18, 21 og 25.

Tabel 4.6 GC/MS-analyseparametre

GC/MS-instrument	Agilent HP 5973 ALS
GC-parametre	Kolonne: Zebron ZB-1, 20 m x 0,18 mm id., 0,18 µm filmtykkelse Bæregas: Helium, konstant flow ved 0,8 ml/min. Ovnprogram: 40 °C i 2 min., 15 °C/min. til 300 °C Injektion: 275 °C, split 1:10.
MS-parametre	Scan mode: 35-550 m/z Solvent delay: 2 min.

4.3.2.2 GC/MS-analyse af carbondisulfidopløsninger

En delmængde af prøverne (ca. 1 gram) er afvejet og tilsat en kendt mængde carbondisulfid (25 ml) indeholdende en intern standard. Prøverne er efterfølgende analyseret ved GC/MS, se Tabel 4.7.

Ved denne metode er det muligt at kvantificere følgende forbindelser: cyclohexan, heptan og butan-1-ol. Følgende produkter er analyseret: 1, 3, 4, 8, 18, 21, 25 og 26.

Tabel 4.7 GC/MS-analyseparametre

GC/MS-instrument	Finnigan Focus GC-DSQ
GC-parametre	Kolonne: Zebron ZB-1, 30 m x 0,25 mm id., 1,0 µm filmtykkelse Bæregas: Helium, konstant tryk, 0,8 psi. Ovnprogram: 40 °C i 2 min., 10 °C/min. til 130 °C, 120 °C/min. til 270 °C, 270 °C i 10 min. Injektion: 275 °C
MS-parametre	Scan mode: 40-400 m/z Solvent delay: 3,8 min

4.3.2.3 GC/MS-analyse af xylenopløsninger

En delmængde af prøverne (ca. 1 gram) er afvejet og tilsat en kendt mængde xylen (25 ml) indeholdende en intern standard. Prøverne er efterfølgende analyseret ved GC/MS, Tabel 4.8.

Ved denne metode er det muligt at kvantificere følgende forbindelser: 1,1-dichlorethan, methylenchlorid, 1,2-dichlorethen og 2-butanon. Følgende produkter analyseres: 8 og 4.

Tabel 4.8 GC/MS-analyseparametre

GC/MS-instrument	Finnigan Focus GC-DSQ
GC-parametre	Kolonne: Zebron ZB-1, 30 m x 0,25 mm id., 1,0 µm filmtykkelse Bæregas: Helium, konstant tryk, 0,8 psi. Ovnprogram: 100 °C i 2,5 min., 30 °C/min. til 250 °C, 250 °C/min. i 1 min. Injektion: 225 °C
MS-parametre	Scan mode: 40-400 m/z

4.3.2.4 Analyse for fluorerede organiske forbindelser

Prøver, der i screeningsanalyserne viste sig at indeholde signifikante mængder af fluor, er analyseret ved hjælp af GC/MS med negativ kemisk ionisering (NCI), se Tabel 4.9. Denne metode er specifik for organiske stoffer, der indeholder halogenatomer, herunder fluor. Endvidere kan denne metode give information om stoffernes molekylvægt, hvilket med fordel kan kombineres med den viden om stoffernes struktur, der er opnået ved normal GC/MS. En delmængde af prøverne er afvejet og tilsat acetone.

Følgende produkter er analyseret: 4, 8, 14, 21 og 25.

Tabel 4.9 GC/MS-analyseparametre

GC/MS-instrument	Agilent HP 5973 ALS
GC-parametre	Kolonne: Zebron ZB-1, 20 m x 0,18 mm id., 0,18 µm filmtykkelse Bæregas: Helium, konstant flow ved 0,8 ml/min. Ovnprogram.: 40 °C, 10 °C/min. til 300 °C, 300 °C i 5 min. Injektion: 280 °C
MS-parametre	Scan mode: 50-650 m/z

4.3.2.5 Analyser af produkt nr. 4

Der blev ikke detekteret organiske stoffer ved screeningsanalyserne af produkt nr. 4. Produkt nr. 4 blev derfor forsøgt opløst i forskellige opløsningsmidler og analyseret ved GC/MS for at afklare, om opløsningsmidlet kunne have indflydelse herpå. Der er afprøvet følgende opløsningsmidler: dichlormethan, acetone, carbondisulfid og xylene.

Indhold og koncentration af opløsningsmidler er analyseret ved hjælp af GC/MS. I lighed med screeningsanalyserne er produkterne sprøjtet direkte i en målekolbe og fortyndet.

4.3.2.6 Aerosoler

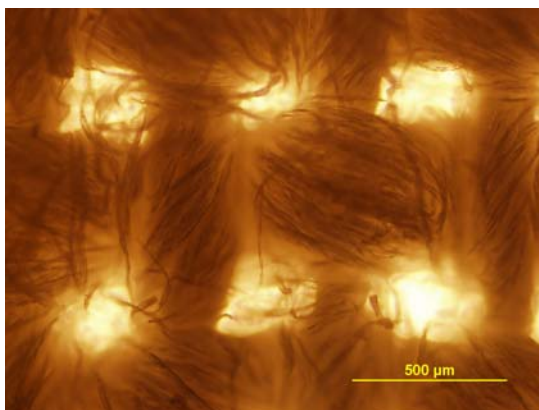
Alle 16 produkter er analyseret for afgivelse af aerosoler op til 1 µm i aerodynamisk diameter under anvendelse på et stykke tekstil. Eksponeringen foregår i et specialfremstillet rørsystem, hvor der både er mulighed for dynamisk måling under anvendelse og måling efter fastholdelse af luft i et kortere tidsrum. Der blev målt hhv. 1 minut og 7 minutter efter påføring.

Formålet med analysen efter 7 minutter var at undersøge, om størrelsesfordelingen ændredes i perioden umiddelbart efter anvendelse som følge af solventfordampning.

De foreslåede tider er ikke nødvendigvis repræsentative for typiske brugsmønstre, men resultaterne kan ud fra kendskab til den anvendte mængde produkt umiddelbart skaleres til mere eller mindre omfattende brug. Denne fremgangsmåde er valgt, fordi det ikke er muligt at angive et standardiseret brugsmønster, da produkterne anvendes til både små og store emner, hvor eksponeringstid og -mængde varierer markant.

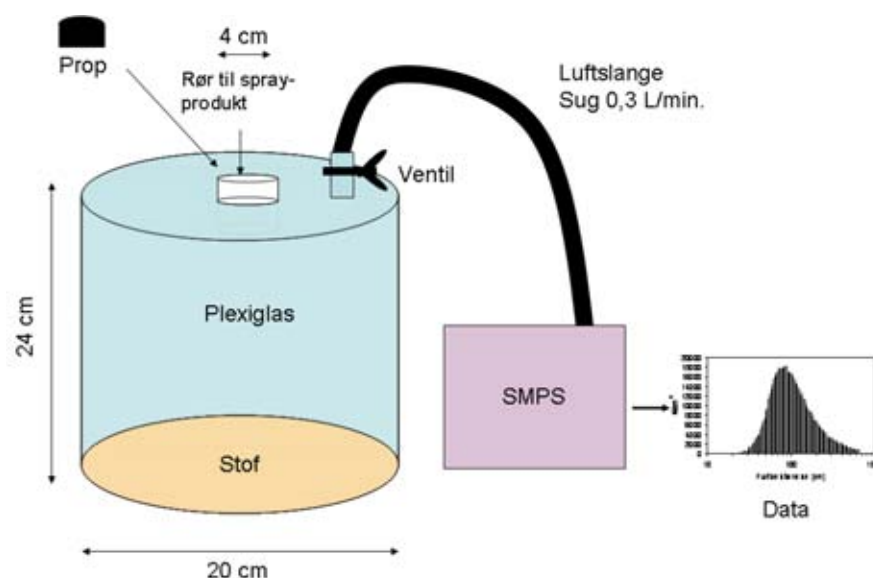
Ved at bestemme den anvendte mængde produkt gravimetrisk opnås et mål for aerosolkoncentrationen pr. masseenhed.

Ufarvet bomuldsstof med en porestørrelse på 200-300 μm (Figur 4.1) blev spændt over et specialfremstillet halvlukket forsøgskammer (Figur 4.2) og Figur 4.3), således at afstanden fra spraydåsen til stoffet var 24 cm.



Figur 4.1 Optisk mikroskopbilde af det ufarvede bomuldsstof.

Imprægneringen af stoffet blev udført ved at påføre produktet gennem en lille cylinder i toppen af forsøgskammeret. Der blev sprayet i 10 sekunder, da det viste sig, at der på den tid blev afgivet tilstrækkelig imprægneringsvæske til at foretage partikelmålinger. Ved imprægnering i længere tid, fx 1-2 minutter, bliver der afgivet meget store mængder af imprægneringsvæske i forhold til volumen af forsøgskammeret (7,5 liter). Alle produkter med drivmiddel til forstøvning af indholdet blev holdt vandret under imprægnering, og alle produkter, hvor indholdet blev forstøvet vha. en pumpemekanisme, blev holdt lodret under imprægnering. Efter imprægnering blev forsøgskammeret lukket med en prop så den tidlige udvikling i størrelse og antal af aerosoler kunne bestemmes. Der var ikke tegn på kondensation i kammeret.



Figur 4.2 Skematisk tegning af forsøgsopstillingen.



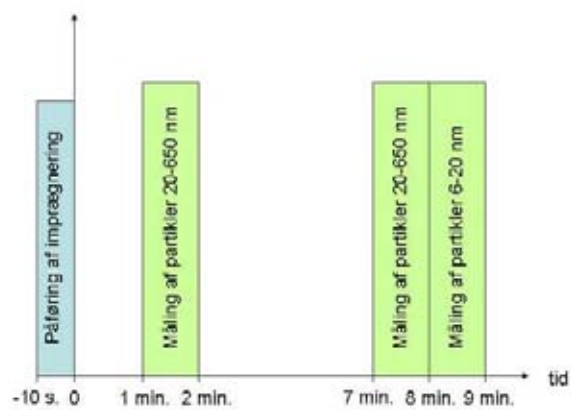
Figur 4.3 Forsøgsopstillingen i plexiglas, som er vist skematisk i figur 4.2.

Aerosoler dannet af sprayprodukterne blev målt bagved produktet, svarende til den almindelige brugssituation, hvor brugeren sprayer væk fra kroppen. Der sprayeres således ikke direkte ind i måleapparatet, men måles på aerosoler frigivet til luften i kammeret under brug af produkterne.

Aerosolstørrelsesfordelingen af aerosolerne blev målt med en Scanning Mobility Particle Sizer (TSI SMPS 3934 udstyret med Differential Mobility Analyzer (DMA model 3081) og ultrafine Condensation Particle Counter (CPC model 3776)). Aerosoler suges ind i apparatet og passerer en radioaktiv kilde, hvorved aerosolerne opnår en kendt ladningsfordeling. Aerosolerne føres derefter i en laminar luftstrøm igennem et elektrisk felt, der separerer aerosoler efter størrelse. Aerosolerne tælles med en kondensationskintæller.

Afhængig af konfiguration kan instrumentet måle aerosoler i intervallet 2,5-1000 nm. I dette projekt blev der i første omgang målt i intervallet 6-650 nm. Visse produkter, hvor der var mistanke om større aerosoler, blev endvidere analyseret for aerosoler mellem 650 nm og 1000 nm. Aerosolerne blev suget ind i måleinstrumentet med et flow på 0,3 L/min. eller 1,5 L/min. gennem en specialfremstillet silikoneslange. Der blev ikke afsat signifikante mængder af aerosoler i denne slange. Hver måling af størrelsesfordeling varede 60 sekunder.

Figur 4.4 viser en skematisk fremstilling af forsøgsgangen. Efter 10 sekunders imprægnering blev forsøgsopstillingen lukket med en prop. Efter 60 sekunder blev der målt aerosoler i størrelsesområdet 20-650 nm. Denne måling tog 60 sekunder. Derefter blev der ventet yderligere 5 min., og målingen blev gentaget. Derefter blev aerosolflowet øget til 1,5 L/min. for at kunne måle aerosoler ned til 6 nm. Der blev målt ved to forskellige tidspunkter for at se, om der var en tidlig ændring af størrelsen og mængden af de frigivne aerosoler.



Figur 4.4 Skematisk fremstilling af forsøgsgangen.

Før hver måling blev der udført en måling af baggrundsniveauet af aerosoler, som viste, at antallet af baggrunds-aerosoler varierede fra 500-4000 aerosoler/cm³ per minut, hvilket svarer til det forventede niveau af baggrunds-aerosoler i indendørs miljø.

5 Resultater af screening af indholdsstoffer

For de valgte produkter er der gennemført undersøgelse af, hvilke stoffer de indeholder for at vurdere, om der evt. er indhold af sundhedsmæssige problematiske stoffer, som skal undersøges nærmere ved kvantitativ analyse. Alle produkter er analyseret kvantitativt mht. aerosol-frigivelse, og størrelsesfordeling og disse resultater er præsenteret i Kapitel 6: Resultater af kvantitative analyser og aerosolanalyser.

5.1 Resultater af den kemiske screening

De stoffer, der er identificeret i forbindelse med de udførte screeninger, er sammenfattet i de følgende tabeller. Resultaterne er opdelt efter analysemetode.

5.1.1 Resultater for røntgenmålinger

I Tabel 5.1 er angivet resultater af analyse for fluor og silicium. Indhold af silicium i produkt nr. 6, 8, 9, 14, 15 og 16 er muligvis et udtryk for en baggrundsværdi fra det anvendte tekstil, hvor imprægneringsprodukterne er påført. Resultaterne forudsætter, at prøverne er homogene, dvs. at produktet er påført i et ensartet lag på stoffet.

Tabel 5.1 Resultater for røntgenmålinger, vægt%

Produkt nr.	F, %	Si, %	Oplysning fra deklaration eller datablad
Tekstil (Blind)	< 0,05	0,011	
1	0,43	0,081	F
3	0,61	0,092	Ukendt
4	15	0,76	Si
6	0,59	0,013	F
8	3,1	0,0069	Ukendt
9	0,90	0,0057	Ukendt
11	7,3	0,020	F
14	2,0	0,0083	Ukendt
15	1,4	0,012	Ukendt
16	3,1	0,0075	Ukendt
18	0,069	0,19	Si
20	< 0,05	1,6	Si
21	4,2	0,23	F
24	5,4	0,26	Ukendt
25	0,67	0,024	Ukendt
26	< 0,05	0,26	Ukendt

5.1.2 Resultater for den semikvantitative GC/MS-screening

I Tabel 5.2 ses resultater af GC/MS-screening og de beregnede estimerede indhold (mg/g). Alle identificerede stoffer er angivet med CAS-nr.

Der er ikke påvist organiske forbindelser i produkt nr. 4 og 24 ved ekstraktion med dichlormethan.

Table 5.2 Results for the semiquantitative GC/MS-screening, mg/g

Navn	CAS-nr.	Produkt nr.						
		1	3	6	8	9	11	14
Kulbrinter *	-	360	360	310	320	160	-	250
Norbonane ** (Bicyclo[2.2.1]heptan)	279-23-2	-	2,2	-	-	-	-	-
Butylacetat	123-86-4	50	21	-	-	23	-	63
D-Limonene	5989-27-5	1,7	-	-	-	-	-	-
Decahydronaphthalen **	493-02-7	-	-	-	-	1	-	-
Sum af fluorforbindelser **	-	-	-	0,05	0,10	-	0,04	0,06
1H,1H,2H2H-perfluorooctan-1-ol **	647-42-7	-	-	0,17	0,29	-	-	0,03
Diisooctyl 1,2-benzendicarboxylsyre **	27554-26-3	-	-	0,25	-	-	-	-

* Dette resultat dækker over en sum af flere kulbrinter

** Disse komponenter har ikke kunnet identificeres med en rimelig sandsynlighed vha. NIST-biblioteket. Komponenten kan være en lignende forbindelse.

Table 5.2 Results for the semiquantitative GC/MS-screening, mg/g continued...

Navn	CAS-nr.	Produkt nr.						
		15	16	18	20	21	25	26
Kulbrinter *	-	500	-	500	640	-	-	780
Alkohol	-	-	-	-	-	-	0,44	-
n-propylacetat **	109-60-4	-	-	-	-	-	0,08	-
Bromnitromethan **	-	-	0,03	-	-	-	-	-
Butoxytrimethylsilan	1825-65-6	-	-	-	0,42	-	-	-
Butylacetat	123-86-4	39	0,04	-	-	-	0,05	-
Toluen	108-88-3	-	-	0,8	0,10	-	0,06	-
Ethylbenzen	100-41-4	-	-	1,4	-	-	-	-
Xylener	95-47-6, 108-38-3, 106-42-3	-	-	5,5	-	-	0,05	-
3,5-dimethyl-1H-pyrazole **	-	-	0,12	-	-	-	-	-
1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-2-propanol, 2-(2-hydroxypropoxy)-1-propanol, 1-(2-methoxypropoxy)-2-propanol og tilsvarende forbindelser	20324-32-7, 106-62-7, 13429-07-7 etc.	-	-	-	-	4,8	-	-
Decahydro-naphthalen **	493-02-7	-	-	-	1,7	-	-	-
decahydro-naphthalen **	91-17-8	-	-	-	-	-	-	21
2-Methyl-trans-decalin eller decahydro-2-methyl-naphthalen **	1000152-47-3, 2958-76-1	-	-	-	1,2	-	-	36
Sum af detekterede fluorforbindelser **	-	-	-	-	-	0,03	0,17	-
Dodecamethylpentasiloxan	141-63-9	-	-	1,1	-	-	-	-
2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecan **	143-24-8	-	1,6	-	-	-	-	-
Siloxan forbindelser **	-	-	-	0,53	1,8	-	-	0,37

Navn	CAS-nr.	Produkt nr.							
		15	16	18	20	21	25	26	
Octadecansyre **	-	-	-	-	-	-	0,02	-	
Piperonylbutoxid	51-03-6	-	-	-	-	-	0,05	-	

* Dette resultat dækker over en sum af flere kulbrinter

** Disse komponenter har ikke kunnet identificeres med en rimelig sandsynlighed vha. NIST-biblioteket. Komponenten kan være en lignende forbindelse.

"-": Ikke detekteret

5.1.3 Resultater for SPME-GC/MS-screening

I Tabel 5.3 ses resultaterne for den udførte SPME-GC/MS-screening. De stoffer, der er identificeret, er markeret med "X". Stofferne er vist efter deres retentionstid, som er et udtryk for deres kogepunkt og dermed deres fordampelighed. Stoffer med lavest kogepunkt er derfor først i tabellen. Alle identificerede stoffer er angivet med CAS-nr.

Der er ikke identificeret flygtige organiske forbindelser i produkt nr. 4 og 24 ved denne analysemetode.

Tabel 5.3 Resultater for SPME-GC/MS-screening

Identifikation	CAS-nr.	Produkt nr.															
		1	3	6	8	9	11	14	15	16	18	20	21	25	26		
Propan	74-98-6			x				x									
Isobutan	75-28-5			x		x										x	
Dimethylether	115-10-6	x												x			
Butan	106-97-8			x				x			x					x	
Acetone	67-64-1			x	x					x			x				
Isopropylalkohol	67-63-0			x	x	x	x	x	x					x	x		
1,1-Dichlorethan	75-34-3				x												
Methylenchlorid	75-09-2				x												
1-Propanol	71,23-8													x			
1,2-Dichlorethen	156-60-5				x												
Eddikesyre	64-19-7			x													
2-Butanon	78-93-3				x								x				
2-Butanol	78-92-2													x			
Ethyl acetat	141-78-6	x	x		x									x	x		
Isopropylacetat	108-21-41			x	x	x			x	x							
1-Butanol	71-36-3											x	x		x	x	
3,3-Dimethylpentan, 2,3-dimethylpentan	562-49-2, 565-59-3	x	x	x	x	x											
Cyclohexan	110-82-7	x	x	x	x	x											
2-Methylhexan, 3- methylhexan	591-76-4, 589-34-4	x	x	x	x	x		x									
Alkohol														x			
Dimethylcyclo- pentane	1638-26-2	x	x	x	x	x		x									
Heptan	142-82-5	x	x	x	x	x			x								
Methyl-cyclohexan	108-87-2	x	x	x	x	x											
Ethylcyclopentan	1678-91-7	x	x	x	x												
Pentane, 3-ethyl-	617-78-7		x														
Trimethylcyclo- pentan	15890-40-1	x		x	x												

Identifikation	CAS-nr.	Produkt nr.													
		1	3	6	8	9	11	14	15	16	18	20	21	25	26
2-Methylheptan, 3-methylheptan	592-27-8	x													
Butylacetat	123-86-4	x	x			x		x	x	x					
Octan	111-65-9	x				x		x							
Dimethylcyclohexan	638-04-0	x													
Ethylbenzen	100-41-4										x				
Kulbrinter*		x		x	x	x	x	x	x		x	x	x		x
Alkoholer eller cykliske alkaner													x		
Xylen	95-47-6, 108-38-3, 106-42-3			x	x						x				
Trimethylcyclohexan	1839-63-0	x										x			
Trimethylcycloheptan												x			
Hexylen glycol	107-41-5										x				
Nonan	111-84-2	x										x			x
3-Methylnonan, 2-methylnonan	06-04-5911											x			
Dipropylene glycol monomethyl ether **	20324-32-7												x		
Decan	124-18-5					x				x		x			x
5-Ethyl-2-methylheptan	13475-78-0											x			
D-limonen **	5989-27-5	x													
2-Butoxyethylacetat	112-07-2									x					
Undecan	1120-21-4					x			x	x		x			x
Dodecan	112-40-3														x

* Dette resultat dækker over flere forskellige kulbrinter

** Disse komponenter har ikke kunnet identificeres med en rimelig sandsynlighed vha. NIST-biblioteket. Komponentten kan være en lignende forbindelse.

"-": ikke detekteret

6 Resultater af kvantitative analyser og aerosolanalyser

I samråd med Miljøstyrelsen er der udvalgt 10 produkter til kvantitative analyser og undersøgelser for mulige perfluoralkoholer. Udvælgelsen er foretaget med udgangspunkt i resultater af screeningsanalyser ved røntgen og GC/MS.

De 10 valgte produkter er vist i Tabel 6.1.

Tabel 6.1 Oversigt over udvalgte produkter

Produkt nr.	1	3	4	8	14	16	18	21	25	26
Type	Spray	Spray	Pumpe	Spray	Spray	Pumpe	Spray	Spray	Spray	Spray

De 9 af produkterne (nr. 1, 3, 8, 14, 16, 18, 21, 25, 26) blev analyseret for at kvantificere udvalgte organiske komponenter, som muligvis kan udgøre en sundhedsrisiko.

Af de udvalgte produkter (nr. 4, 8, 14, 21, 25), hvor der enten ved røntgenmålingerne er påvist indhold af fluor, eller ved GC/MS-screeningsanalyserne er påvist indhold af fluorede alkoholer beslægtet med 1H,1H,2H,2H-perfluorocetan-1-ol, er der foretaget analyser for at undersøge, om det var muligt at identificere disse forbindelser og kvantificere dem over for 1H,1H,2H,2H-perfluorocetan-1-ol.

Produkt nr. 4 viste ved de indledende analyser et højt indhold af fluor, men det var ikke muligt ved GC/MS-analyse at påvise indhold af organiske forbindelser. Det blev derfor i samråd med Miljøstyrelsen besluttet at undersøge, om det var muligt at finde en anden analysemetode til bestemmelse af indholdsstofferne i dette produkt.

6.1 RESULTATER AF ANALYSER

I det følgende præsenteres resultaterne af de kvantitative analyser, undersøgelser af fluorede forbindelser samt analyser af produkt nr. 4. Resultaterne er diskuteret nærmere i kapitel 7, Diskussion af analyseresultater.

6.1.1 Resultater for kvantitative analyser af organiske komponenter

I nedenstående tabeller ses resultaterne af de kvantitative GC/MS-analyser for de udvalgte produkter og de udvalgte organiske komponenter, som anses for relevante i forhold til sundhedsvurderingen. Resultaterne er gennemsnittet af dobbeltbestemmelser, og standardafvigelsen er angivet.

Tabel 6.2 Resultater for kvantitative analyser, mg/g

Identifikation	CAS-nr.	Prøvenr.					Det.gr.
		1	3	4	8	14	
1,1-Dichlorethan	75-34-3	i.a.	i.a.	-	0,06 ± 0,01	i.a.	0,02
1,2-Dichlorethen	156-60-5	i.a.	i.a.	-	-	i.a.	0,02

Identifikation	CAS-nr.	Prøvenr.					Det.gr.
		1	3	4	8	14	
Methylenchlorid	75-09-2	i.a.	i.a.	-	-	i.a.	0,02
2-Butanon	78-93-3	i.a.	i.a.	-	-	i.a.	0,02
Butan-1-ol	78-92-2	-	-	-	-	i.a.	0,2
Cyclohexan	110-82-7	6,5 ± 0,3	0,29 ± 0,02	-	6,0 ± 0,2	i.a.	0,01
Heptan	142-82-5	105 ± 4	267 ± 11	-	210 ± 24	i.a.	0,01
Toluen	108-88-3	-	-	-	-	-	0,02
Ethylbenzen	100-41-4	-	-	-	-	-	0,02
p-Xylen	95-47-6	-	-	-	-	-	0,02
m- og o-xylen	108-38-3, 106-42-3	-	-	-	-	-	0,02
n-Butylacetat	123-86-4	98 ± 3	20 ± 2	-	-	80 ± 3	0,03
d-Limonen	5989-27-5	0,50 ± 0,01	-	-	-	-	0,02
2-Butoxyethylacetat	112-07-2	-	-	-	-	-	0,02
Dodecamethyl-pentasiloxan	141-63-9	-	-	-	-	-	0,03
1H,1H,2H2H-perfluorooctan-1-ol	647-42-7	i.a.	i.a.	-	-	-	0,06
Andre fluorholdige forbindelser*		i.a.	i.a.	-	0,61 ± 0,04	0,68 ± 0,01	0,1

"-" Betyder, at komponenten ikke er identificeret eller under detektionsgrænsen.

"i.a." Betyder ikke analyseret for denne komponent

* Beregnet over for 1H,1H,2H2H-perfluorooctan-1-ol

Det. gr.: Detektionsgrænse

Tabel 6.2 Resultater for kvantitative analyser, mg/g, fortsat...

Identifikation	CAS-nr.	Prøvenr.					Det.gr.
		16	18	21	25	26	
Butan-1-ol	78-92-2	-	3,8 ± 0,5	-	-	0,44 ± 0,01	0,2
Cyclohexan	110-82-7	-	-	-	-	-	0,01
Heptan	142-82-5	-	0,048 ± 0,002	-	-	-	0,01
Toluen	108-88-3	-	0,78 ± 0,01	-	0,065 ± 0,003	0,020 ± 0,001	0,02
Ethylbenzen	100-41-4	-	0,97 ± 0,01	-	0,027 ± 0,001	-	0,02
p-Xylen	95-47-6	-	2,4 ± 0,1	-	0,046 ± 0,001	-	0,02
m- og o-xylen	108-38-3, 106-42-3	-	0,84 ± 0,01	-	0,032 ± 0,001	-	0,02
n-Butylacetat	123-86-4	0,058 ± 0,009	-	-	0,065 ± 0,03	-	0,03
d-Limonen	5989-27-5	-	-	-	-	-	0,02
2-Butoxyethylacetat	112-07-2	0,037 ± 0,002	-	-	-	-	0,02
Dodecamethyl-pentasiloxan	141-63-9	-	0,66 ± 0,01	-	-	-	0,03
1H,1H,2H2H-Perfluorooctan-1-ol	647-42-7	i.a.	i.a.	-	-	i.a.	0,06
Andre fluorholdige forbindelser*		i.a.	i.a.	0,33 ± 0,01	-	i.a.	0,1

"-" Betyder, at komponenten ikke er identificeret eller under detektionsgrænsen.

"i.a." Betyder ikke analyseret for denne komponent

* Beregnet i forhold til 1H,1H,2H2H-perfluorooctan-1-ol

Det. gr.: Detektionsgrænse

6.1.2 Resultater af analyser for fluorholdige forbindelser

Analyse af produkterne 4, 8, 14, 21 og 25 sammen med analyse af en ekstern standard viste, at ingen af produkterne indeholder 1H,1H,2H2H-perfluorooctan-1-ol. I produkterne 8, 14 og 21 er detekteret en række

forbindelser, som ikke har kunnet identificeres. Det er vurderet ud fra stoffernes massespektre, at de er beslægtede med 1H,1H,2H2H-perfluorooctan-1-ol.

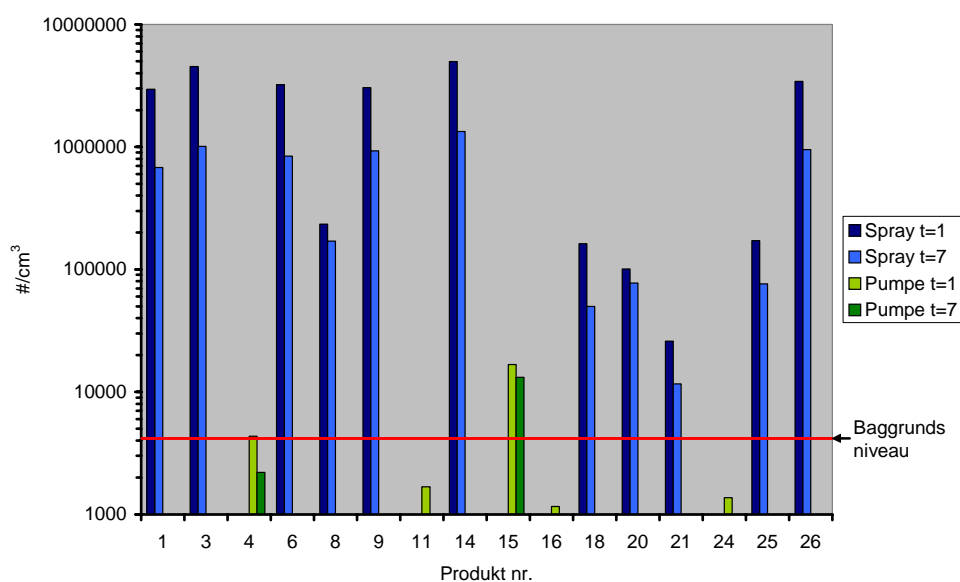
Ved analyse ved NCI-GC/MS er det yderligere bekræftet, at der er tale om fluorforbindelser, se endvidere Kapitel 7.

6.1.3 Resultater af analyser af produkt nr. 4

Det har ikke vist sig muligt at finde et egnet opløsningsmiddel til produkt nr. 4, som muliggør en screeningsanalyse for flygtige og semiflygtige organiske komponenter ved GC/MS.

6.1.4 Resultater af aerosolanalyser

De målte aerosolkoncentrationer samt middelstørrelse er sammenfattet i Tabel 6.3 og er endvidere vist i Figur 6.1. Aerosolstørrelsesfordelingerne for de 16 udvalgte produkter er samlet i Tabel 6.4. Den største usikkerhed på måleresultaterne ligger i reproducerbarheden af mængden og måden, hvorpå imprægneringsvæske kommer ud af produkterne ved 10 s. kontinuert brug. Ved kontinuert brug menes for produkter med pumpe, at der pumpes kontinuert i de 10 s. med en frekvens, der er så høj som praktisk muligt, for at få maksimal frigivelse af produkt. Variationen i mængden af frigivne aerosoler er $\pm 40\%$. Se endvidere Tabel 6.3 for afgivne masser fra pumpe- og sprayprodukter. Variationen i middelværdien af aerosoldiameteren er $\pm 20\%$. Figur 6.2 viser mængden af produkt, der blev afgivet ved 10 sekunders imprægnering, og som blev målt ved at veje beholderen før og efter imprægnering.

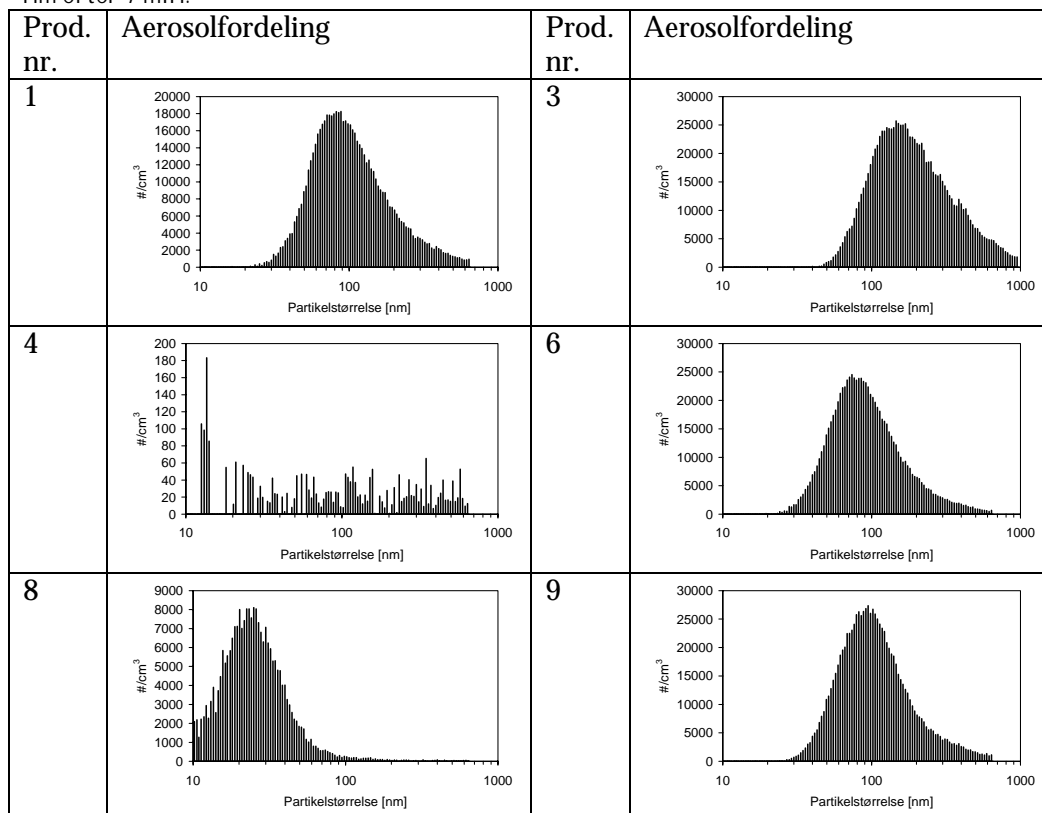


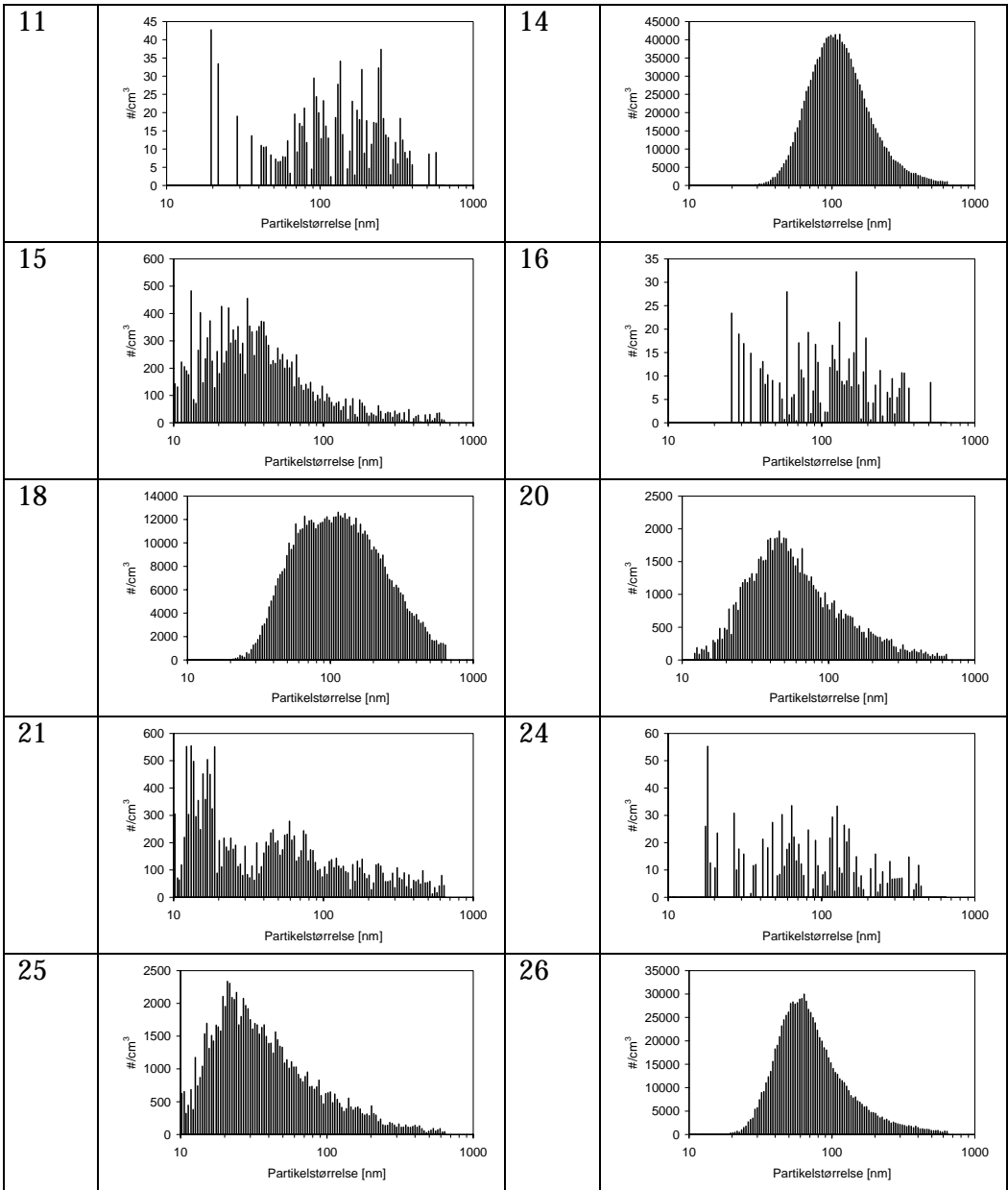
Figur 6.1 Totalt antal aerosoler (#) frigivet ved imprægnering med spray- og pumpeprodukter i 10 s. målt på to forskellige tidspunkter efter imprægnering.

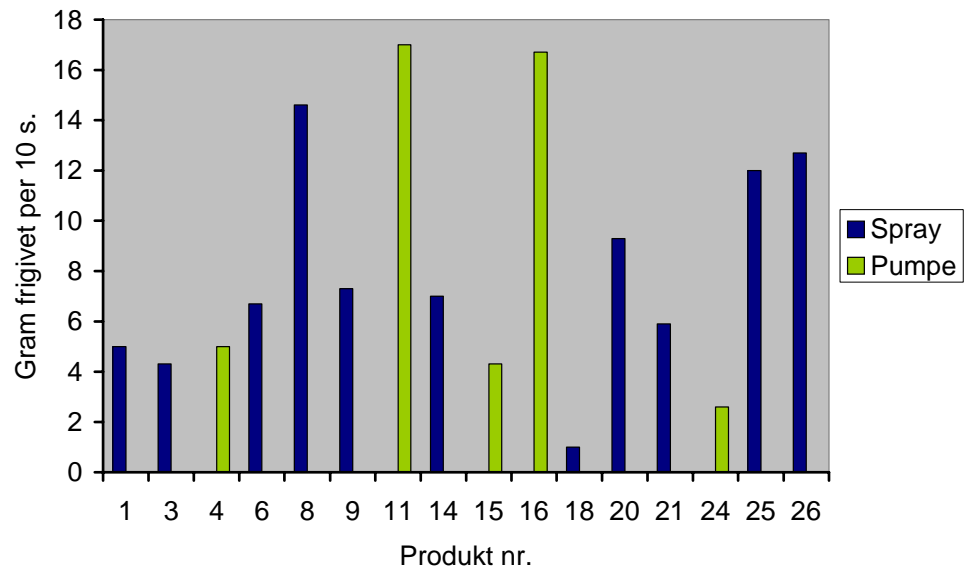
Tabel 6.3 Målte aerosolkoncentrationer og middelstørrelse.

Produkt nr.	Afgivet mængde imprægneringsmiddel pr. 10 s. (g)	Aerosolmåling efter 1 minut				Aerosolmåling efter 7 minutter				
		Aerosoler 20-650 nm (10 ³ pr. cm ³)	Aerosoler 20-100 nm (10 ³ pr. cm ³)	Aerosoler 100-650 nm (10 ³ pr. cm ³)	Middel aerosol størrelse (nm)	Aerosoler 20-650 nm (10 ³ pr. cm ³)	Aerosoler 6-20 nm (10 ³ pr. cm ³)	Aerosoler 20-100 nm (10 ³ pr. cm ³)	Aerosoler 100-650 nm (10 ³ pr. cm ³)	Aerosol størrelse Middelværdi (nm)
1	5,0	3000	2000	1000	104	680	0	370	320	124
3	4,3	4500	1500	3000	171	1000	0	150	860	209
4	5,0	4				2				
6	6,7	3200	2300	930	93	840	0	510	330	110
8	14,6	230	230	8	38	170	67	170	4	36
9	7,3	3100	2200	890	98	930	0	470	460	125
11	17,0	2				1				
14	7,0	5000	3200	1800	105	1300	0	570	770	129
15	4,3	17	13	3,4	79	13	4	11	2	70
16	16,7	1				1				
18	1,0	2500	1500	1000	114	670	0	300	380	148
20	9,3	100	78	23	83	77	3	60	17	82
21	5,9	26	14	12	136	12	7	8	4	120
24	2,6	1				1				
25	12,0	170	120	57	99	76	21	63	13	68
26	12,7	3400	2800	620	74	950	0	720	230	89

Tabel 6.4 Antal (#) målte aerosoler pr. cm³ som funktion af aerosoldiameter i intervallet 10-1000 nm efter 7 min.







Figur 6.2 Gram frigit produkt under de 10 sekunders imprægnering.

7 Diskussion af analyseresultater

7.1 Kemiske analyser

Ud fra de gennemførte kemiske analyser er der påvist og kvantificeret en række organiske kemiske forbindelser, der enten er på Listen over farlige stoffer eller er omfattet af Bekendtgørelse nr. 571 om anvendelse af driv- og opløsningsmidler i aerosolbeholdere. Betydningen af disse resultater er yderligere omtalt i Kapitel 8, Sundhedsmæssig vurdering.

7.2 Fluorerede forbindelser

Som forventet er der konstateret indhold af grundstoffet fluor i en række af de undersøgte produkter. Det har dog kun været muligt at detektere et begrænset antal fluorforbindelser, og ud fra de estimerede koncentrationer må det konstateres, at hovedbestanddelen af de fluorforbindelser, der er indeholdt i de fluorbaserede produkter, ikke kan detekteres. Dette skyldes efter al sandsynlighed, at disse stoffer er udviklet eller udvalgt til at polymerisere forholdsvis hurtigt og danne en vandskyende overflade. Stofferne må forventes at bestå af kortere fluorerede kulstofkæder af typen $(-CF_2-)_n$ eller lignende termineret med en aktiv komponent, der fører til polymerisering. Hovedkomponenten er formentlig designet til let at polymerisere ved kontakt med luft (ilt og/eller vanddamp), hvilket dermed også vil ske i forbindelse med den analytiske procedure. Dermed bliver det meget vanskeligt at isolere og analysere monomerer.

De fluorforbindelser, der er detekteret, er til stede i koncentrationer på under 1 mg/g i produkter, hvor fluorindholdet bestemt ved røntgenanalyse er på mere end 20 mg/g. Dette betyder, at hovedparten af fluormængden findes som stoffer, der ikke umiddelbart kan analyseres med GC/MS. Årsagen hertil er efter al sandsynlighed, at de ikke-detekterbare fluorforbindelser findes på en helt eller delvis polymeriseret form. Der er ikke publiceret analysemetoder, der tager hensyn til denne problemstilling, og en mere fuldstændig massebalance for fluor forudsætter derfor udvikling af helt nye analysemetoder.

De detekterede fluorforbindelsers massespektre er beslægtet med kendte massespektre for stoffer af typen $CF_3-(CF_2)_n-CH_2CH_2OH$, for eksempel 1H,1H,2H,2H-perfluor-octan-1-ol (FTOH 6:2). Denne type af stoffer betegnes fluortelomeralkoholer (FTOH). Ingen af de detekterede stoffer havde dog samme chromatografiske retentionstid eller identisk massespektrum med FTOH 6:2. Massespektrene tyder heller ikke på, at grundstammen i stofferne er fluortelomer-aldehyder, fluortelomer-syrer eller umættede fluortelomer-alkoholer. Flere af de detekterede stoffer har massespektre, der har stor lighed med FTOH 6:2, dog med den afgørende forskel, at massefragmentet m/z 95 er erstattet af m/z 77. M/z 95 svarer til $-CF_2CH_2CH_2OH$ og er fælles for alle fluortelomer-alkoholer. M/z 77 kan svare til $-CFHCH_2CH_2OH$, hvor et enkelt fluoratom er byttet ud med et brintatom. Det må derfor tentativt konstateres, at flere produkter indeholder stoffer af typen $CF_3-(CF_2)_n-CFHCH_2CH_2OH$.

Ud fra de chromatografiske retentionstider på den valgte apolære kolonne er det muligt at estimere kogepunktsintervaller for de detekterede stoffer ved sammenligning med kulbrintestandarder.

Produkt nr. 8 indeholder 3 fluorkomponenter med estimerede kogepunkter i intervallet 450-520K.

Produkt nr. 14 indeholder 6 fluorkomponenter med estimerede kogepunkter i intervallet 430-480K.

Produkt nr. 21 indeholder 4 komponenter med estimerede kogepunkter i intervallet 390-470K.

Til sammenligning har FTOH 6:2 et kogepunkt på 368K. Med ovenstående metode estimeres et kogepunkt på 407K, hvilket indikerer, at denne simple metode har tendens til at overestimere kogepunktet.

Som det fremgår, er der i de fleste tilfælde detekteret stoffer, der er væsentligt mindre flygtige end FTOH 6:2 og dermed må antages at have en længere kædelængde.

7.3 Aerosolanalyser

De gennemførte aerosolanalyser viser, at forbrugeren kan blive udsat for forholdsvis store mængder af små aerosoler (6-650 nm) ved anvendelse af tekstilimprægneringsmidler. Koncentrationen af aerosoler (for drivgas-produkter) i den anvendte beholder var i flere tilfælde større end 10^5 pr. cm^3 ved 10 sekunders eksponering. Til sammenligning er der i udstødning fra dieselmotorer typisk i størrelsesordenen 10^7 - 10^8 pr. cm^3 (ved udstødningsrøret uden fortynding fra omgivelserne). I forurenede byluft er aerosolkoncentrationerne i størrelsesordenen 10^5 pr. cm^3 .

Generelt afgav sprayprodukter med drivmiddel langt flere aerosoler i intervallet 20-650 nm sammenlignet med produkter uden drivmidler. Mængden af frigivne aerosoler fra produkter uden drivmidler var i de fleste tilfælde sammenlignelig med baggrundsniveauet. For sprayprodukter var der meget stor forskel på antallet af aerosoler samt aerosoler per vægtenhed, som de forskellige produkter danner. Der kan ikke udledes nogen klar sammenhæng mellem kemisk sammensætning og antal eller størrelse af aerosoler. Aerosol-eksponeringen afgøres først og fremmest af, om der er tale om spray- eller pumpeprodukter.

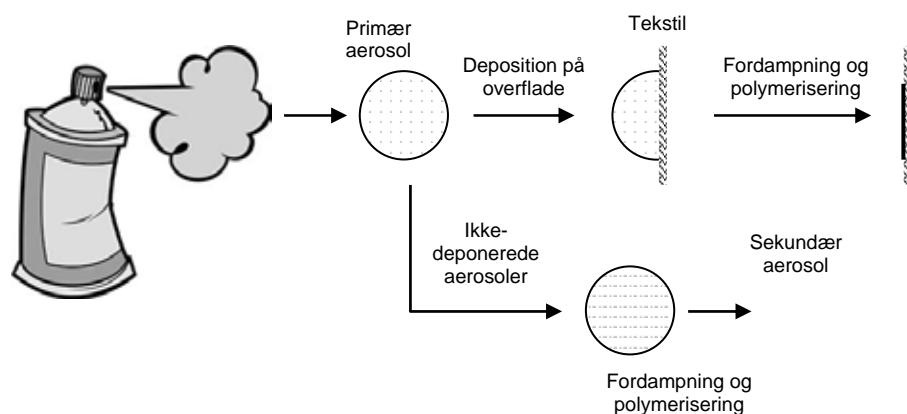
Grunden til, at pumpebaserede produkter ikke medfører eksponering for aerosoler i nævneværdig grad, er sandsynligvis, at pumpemekanismen medfører større primære aerosoler, der deponeres langt mere effektivt på tekstil end de mindre aerosoler, der genereres fra drivmiddelprodukter. Flere af de undersøgte produkter indeholder ordet "nano" i produktnavnet. Disse produkter er imidlertid alle med pumpemekanisme og giver ikke anledning til frigivelse af små aerosoler som omtalt ovenfor. De opnåede resultater tyder ikke på, at produkterne indeholder egentlige nanoaerosoler og "nano"-betegnelsen går formentlig snarere på den belægning, der opnås. Det kan principielt ikke udelukkes, at produkterne indeholder nanopartikler på fast form suspenderet i væske, men hverken de kemiske analyser eller aerosolanalyserne indikerer dette. Det kan under alle

omstændigheder fastslås, at produkter med pumpemekanismer ikke medfører, at brugeren udsættes for små aerosoler.

Hvorvidt der rent faktisk er tale om en nanostruktureret belægning, en belægning i nanotykkelse eller tilsatte nanopartikler (på fast form), er ikke undersøgt i dette projekt.

Disse resultater er i overensstemmelse med tyske undersøgelser, hvor det blev konkluderet, at et bestemt "nanoprodukt" ikke indeholdt nanomaterialer (BfR, 2006b).

Dannelsen af fine og ultrafine aerosoler ved anvendelse af drivmiddelbaserede produkter er skitseret i Figur 7.1

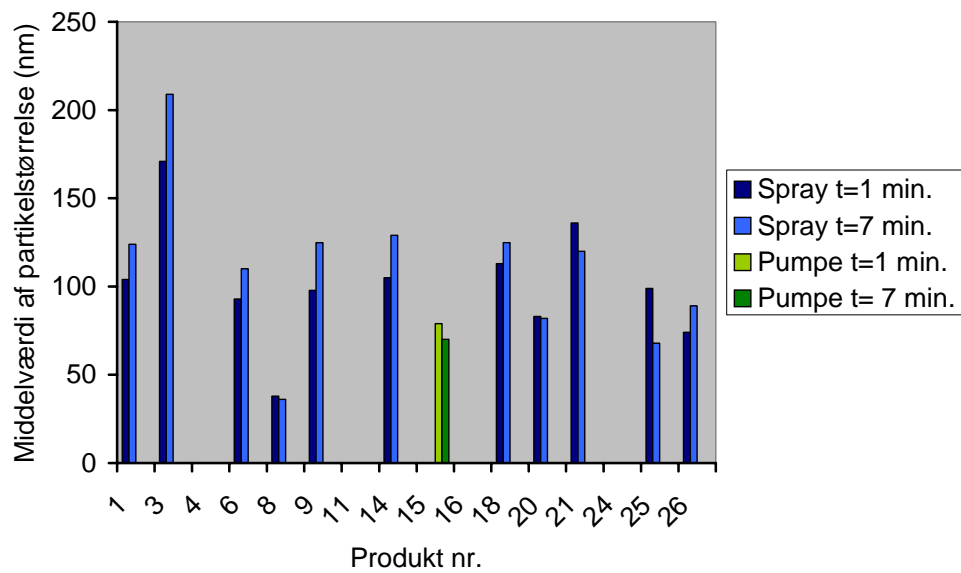


Figur 7.1 Principskitse af dannelsen af fine og ultrafine (nano-) aerosoler efter fordamning af solvent fra den fraktion af de primære aerosoler, der ikke deponeres på tekstiloverfladen.

Måling af aerosoler i intervallet 6-650 nm ser ud til at dække hele det relevante måleområde for alle produkter, dog har aerosolfordelingen for produkt 3 en mindre fraktion, som går over 650 nm, og for produkt 8 ser der ud til at blive frigivet få aerosoler med en diameter under 6 nm. Aerosolfordelingen af produkt 3 blev målt op til 1000 nm. Mængden af aerosoler i intervallet 650-1000 nm var jævnt faldende. Ud fra de opnåede størrelsesfordelinger kan det udelukkes, at der vil være signifikante mængder af aerosoler > 1000 nm, idet der i så fald ville være observeret en gradvis stigning i antallet af aerosoler i den høje ende af størrelsesintervallet.

Det viser, at opløsningsmidlerne, der alle er flygtige, fordamper meget hurtigt (inden for 1 minut) og efterlader små aerosoler. I modsat fald ville man observere en markant ændring af størrelsen i perioden efter 1 minut.

Middelstørrelsen af frigivne aerosoler fra produkterne er vist i Figur 7.2. For sprayprodukter steg aerosolstørrelsen generelt med tiden efter imprægnering, undtagen for produkt 8 og 20, hvor aerosolstørrelsen var konstant, og produkt 21 og 25, hvor aerosolstørrelsen faldt. At aerosolstørrelsen steg som funktion af tiden efter frigivelse for sprayprodukter kan skyldes, at koncentrationen af aerosoler er så høj, at kollisionsraten mellem aerosolerne er høj. Ved kollision kan aerosolerne aggregere og derved danne større aerosoler med tiden. Fald i aerosolstørrelse kan skyldes yderligere fordamning af mindre flygtige komponenter.



Figur 7.2 Middelværdien af aerosoldiameteren i nm, målt 1 minut og 7 minutter efter imprægnering.

8 Sundhedsmæssig vurdering

I samråd med Miljøstyrelsen blev følgende stoffer udvalgt til sundhedsvurdering: cyclohexan, butan-2-on, 1-butanol, butylacetat, perfluorocetan-1-ol og dodecamethylpentasiloxan. I dette afsnit er de toksikologiske profiler for de 6 kemiske stoffer opstillet. De fire førstnævnte stoffer må anses for at bruges i sprayprodukter i egenskab af driv- eller opløsningsmidler og er derfor underkastet speciel regulering i Bekendtgørelse 571 af 29/11/1984 (Miljøstyrelsen, 1984). Alle fire stoffer findes på listen over tilladte driv- og opløsningsmidler i bilag 1 til bekendtgørelsen, men alle fire stoffer er forbudt (i koncentration over 1 %) i produkter beregnet til indendørs brug (alle testede spray-produkter) med drivgas. De to sidstnævnte er de to egentlige imprægneringsstoffer, hvor forekomsten i de til analyse udvalgte sprayprodukter er bedst dokumenteret.

Alle stofferne er fundet i produkter, der sprayeres fra aerosoldåser med drivgas. Ingen af nedenstående vurderinger forholder sig til, at stofferne også forekommer som meget fine aerosoltåger. Dette skyldes, at det ikke har været muligt at finde eksperimentelle toksikologiske data for disse stoffer på aerosolform. Sidst i kapitlet gennemgås betydningen af de meget fine aerosoltåger, der er målt for alle aerosolprodukterne med drivmidler i denne undersøgelse.

8.1 Butylacetat

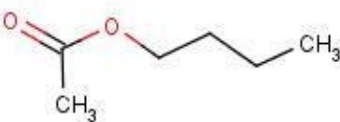
8.1.1 Anvendelse

Butylacetat anvendes hovedsagelig som opløsningsmiddel i lakker, kunstlæder, fotografiske film og plast. I mindre omfang bruges butylacetat i parfumeindustrien og til fremstilling af kunstige aromaer (HSDB, 2007).

8.1.2 Identifikation

Butylacetat er ved stuetemperatur en klar, farveløs væske, med en behagelig lugt, der ofte beskrives som bananlignende. Det er ikke særlig letopløseligt i vand, men blandbart med de fleste hydrocarboner og meget letopløseligt i ethanol og ether og opløseligt i acetone (HSDB, 2007). Lugtgrænsen i vand er 0,066 mg/m³ (HSDB, 2007). Butylacetat er optaget på Arbejdstilsynets liste over organiske opløsningsmidler.

Identifikation:	
Stofnavn:	Butylacetat
Synonymer:	1-Butylacetat; n-butylacetat; 1-butyl acetate; cctic acid, butyl ester (ECB, 2007) Butyl ethanoate (HSDB, 2007)
CAS-nr:	123-86-4
EINECS Nr:	204-658-4
Molekyleformel	C ₆ H ₁₂ O ₂

Molekylestruktur	
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer (Miljøstyrelsen, 2005)	R10; R66; R67
Bekendtgørelse nr 571 af 29/11/1984 om anvendelse af driv- og opløsningsmidler i aerosolbeholdere	Stoffet findes i bilag 1 til bekendtgørelsen. Må ikke anvendes i aerosoler beregnet til indendørs brug
AT's grænseværdi (ppm, mg/m ³)	150 ppm; (710 mg/m ³) for alle butylacetater

8.1.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Farveløs væske (HSDB, 2007)
Molvægt	116,16 (HSDB, 2007)
Densitet	0,8826 g/cm ³ ved 25 °C (HSDB, 2007)
Smeltepunkt	-78 °C (HSDB, 2007)
Kogepunkt	126,1 °C (HSDB, 2007)
Damptryk ved 25 °C	11,5 mm Hg (HSDB, 2007)
Octanol-vand (logPow)	1,78 (HSDB, 2007)
Opløselighed i vand	14 g/L ved 20 °C; 5 g/L ved 25 °C (HSDB, 2007)
Lugtgrænse i vand	0,066 mg/m ³ (HSDB, 2007)

8.1.4 Toksikologiske data

8.1.4.1 Optagelse

Butylacetat optages hurtigt i blodet ved indånding. Der findes ingen målinger for absorptionen gastrointestinalt eller dermalt, men gennemførte orale og dermale LD₅₀ studier indikerer, at stoffet tillige absorberes ad disse ruter.

8.1.4.2 Akutte effekter, menneske

Butylacetat har lav systemisk effekt (HSDB, 2007). Laveste toksiske koncentration ved indånding er fundet til 200 ppm (920 mg/m³), hvor der blev fundet ændringer på sanseorganer og især lugtesansen, på øjne (irritation) og på lunger, brystkasse og respiration (andre ændringer) (ChemIDPlus, 2007).

Mulige toksiske symptomer er effekter på centralnervesystemet: hovedpine, muskelsvaghed, svimmelhed, stivhed, konfusion, delirium og koma. Effekter på mave-tarmkanalen er: kvalme, opkastning og diarré (med lugt af alkoholen fra afføringen); irritation i øjne og hals fra såvel damp som væske, hoste og åndenød; forstyrrelse af hjerterytmen; død på grund af åndedrætssvigt (HSDB, 2007).

Butylacetat beskrives som et mildt irriterende stof, men mere irriterende end ethylacetat, og en centralnervesystem-depressor. Disse effekter anses for at hidrøre fra stoffets fysiske egenskaber (HSDB, 2007).

Hudeksponering: Forlænget eller hyppigt gentagen hudkontakt kan føre til udtørring af huden.

Butylacetatdampe medfører øjenirritation og indånding irriterer i luftvejene.

Erhvervsmæssig indånding har medført påvirkning af lever (HSDB, 2007).

8.1.4.3 Akutte effekter, dyr

LD₅₀ værdierne ligger ved oral administration mellem 3200 mg/kg lgv (kanin) og >10.000 mg/kg lgv (rotte). Dermal LD₅₀ 17.600 mg/kg lgv (kanin); LD₅₀ værdier ved direkte indgift i bughulen var 1230 og 1500 mg/kg lgv. i marsvin og mus, henholdsvis. LC₅₀ var 6000 mg/m³ ved 2 timers indånding i mus og 390 ppm svarende til 1850 mg/m³ ved 4 timers indånding i rotter (ChemIDPlus, 2007).

8.1.4.4 Subkroniske effekter

Der er ikke fundet studier med gentagen dosering i dyr, bortset fra et enkelt studie i katte, hvor der ikke blev fundet lokale ændringer i cornea (hornhinden) eller konjunktivalsækken hos katte doseret enten med 500 ppm i 20 dage eller med 1000 ppm i 4 dage. ACGIH citeres dog for, at dyr (dyreart ikke oplyst) eksponeret 6 timer om dagen i 6 dage for 3100 ppm udviste blodforandringer (HSDB, 2007).

8.1.4.5 Mutagenicitet

Butylacetat udviste ingen mutagene egenskaber i Ames' test (*Salmonella typhimurium* stammerne TA98, TA100, TA1535, TA1537, TA1538 og *Escherichia coli* (WP2uvrA stammen)) ved testning både med og uden aktivering med rottemikrosomal fraktion.

8.1.4.6 Kroniske effekter

Der findes ingen langtidsforsøg med butylacetat i nogen dyreart. IARC har ikke taget stilling til butylacetats carcinogene egenskaber. Derimod har ACGIH i USA besluttet, at stoffet inden for en to-års periode skal overføres til en godkendelsesliste: Kan ikke klassificeres som et humant carcinogen (HSDB, 2007).

8.1.4.7 Sammenfatning

Butylacetat er ikke akut toksisk ved indtagelse og indånding, eller ved eksponering af hud. Stoffet har på grund af de fysisk/kemiske egenskaber - opløsningsmiddel med stort damptryk - irriterende virkninger på hud og slimhinder (øjne og øvre luftveje) samt en del virkninger på centralnervesystemet efter indånding. Der er ikke fundet oplysninger om, at butylacetat skulle være sensibiliserende.

Det skønnes, at ansatte i den kemiske industri med hudsygdomme, nyresygdomme, kroniske åndedrætssygdomme og leverlidelser kan have forhøjet risiko i forbindelse med udsættelse for butylacetat.

Toksikologiske data (dyr)	
LD ₅₀ , mg/kg, oral, rotte	10768 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg, oral, marsvin	4700 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg, oral, mus	6000 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg, oral, kanin	3200 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg, dermal, kanin	>17600 (ChemIDPlus, 2007)
LC ₅₀ , mg/m ³ , inhalation, 2 timer, mus	6000 (ChemIDPlus, 2007)
LC ₅₀ , mg/m ³ , inhalation, 4 timer, rotte	1846 (svarende til 390 ppm) (ChemIDPlus, 2007)
Toksikologiske data (human)	
LC _{Lo} , mg/m ³ , inhalation, (tid ikke oplyst)	947 (svarende til 200 ppm) (ChemIDPlus, 2007)

8.1.5 Sundhedsvurdering af butylacetat

Forekomst af butylacetat i de undersøgte sprayprodukter:

Butylacetat målt i analyserede produkter	Produkt nr.						
	1	3	9	14	15	16	25
Semikvantitativt g/kg (%)			23 (2,3)		39 (3,9)		
Kvantitativt g/kg (%)	98 (9,8)	20 (2,0)		80 (8,0)		0,058 (0,0058)	0,065 (0,0065)
Butylacetat deklareret (bemærkningerne i øvrigt)	Nej (udgået produkt)	Ja	Nej	Ja	Ja	Nej	Nej

Absolut worst case-scenario er sat til at én spraydåse tømmes ud i et 20 m³ stort rum og at personen opholder sig i samme rum i en 8 timers periode uden udluftning.

Aerosolproduktet med højest koncentration af butylacetat er produkt nr. 1, der ganske vist er udgået, men produkt nr. 14 indeholder næsten lige så meget. Beregningen foretages mest logisk i det stadig markedsførte produkt nr. 14.

Produkt nr. 14 sælges i Danmark i 200 ml spraybeholder, men i andre lande er det markedsført i 400 ml beholdere.

Densiteten af sprayvæsken er ikke kendt, men et konservativt estimat er, at densiteten er 1 g/cm³, hvorved 200 ml vejer 200 g.

En spraybeholder vil derved indeholde 16 g butylacetat, som fordelt i et 20 m³ stort rum vil give en koncentration på 800 mg/m³. Dette er 12 % over Arbejdstilsynets grænseværdi, som er på 710 mg/m³ (150 ppm).

Grænseværdien er et "time weighted average" sat på grundlag af omfattende toksikologiske vurderinger, som den værdi en arbejder må udsættes for 8 timer daglig i et helt arbejdsliv.

Da produktet er et forbrugerprodukt, hvor eksponeringen kun vil forekomme med mellemrum, kan den beregnede værdi i stedet sammenholdes med Arbejdstilsynets loftsværdi, på det dobbelte af almindelige grænseværdi.

Det må derfor anses, at brugen af spray nr. 14 er sikker for helbredet, selv under det absolut værste tænkelige scenario. Man vil dog formodentlig kunne få forbigående, akutte gener (øjen- og luftvejsirritation).

8.1.6 Konklusion på butylacetat (n-butylacetat)

Indholdet af butylacetat i de undersøgte sprayprodukter til tekstilimprægning udgør ikke i sig selv nogen sundhedsrisiko for forbrugerne.

8.2 Butanon

8.2.1 Anvendelse

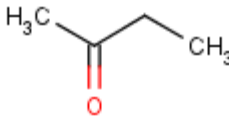
Bruges især som opløsningsmiddel i overfladeovertrækningsindustrier, malings- og lakvirksomheder, ved polymer- og klæbemiddelfremstilling, samt som mellemprodukt ved kemiske synteser i den kemiske og farmaceutiske industri. Desuden bruges en del i aromaindustrien.

Food and Drug Administration (FDA) i USA har sat en acceptabel daglig indtagelsesværdi (ADI) på 3,2 mg/dag (oral indtagelse) (HSDB, 2007).

8.2.2 Identifikation

Butanon er en klar væske med en sød, behagelig, let stikkende, acetone-lignende lugt. Butanon er letopløselig i vand ved lave temperaturer, men opløseligheden falder med stigende temperatur. Stoffet er opløseligt i alkohol, ether, acetone og benzen (HSDB, 2007).

Stoffet er på Arbejdstilsynets liste over organiske opløsningsmidler.

Identifikation:	
Stofnavn:	Butanon
Synonymer:	Methylethylketon; butan-2-on; 2- butanon; methyl ethyl ketone
CAS-nr:	78-93-3
EINECS Nr:	210-159-0
Molekyleformel	C ₄ H ₈ O
Molekylestruktur	
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer (Miljøstyrelsen, 2005) Bekendtgørelse nr. 571 af 29/11/1984 om anvendelse af driv- og opløsningsmidler i aerosolbeholdere AT's grænseværdi (ppm, mg/m ³) (Arbejdstilsynet, 2007)	F;R11 Xi;R36 R66 R67 Stoffet findes i bilag 1 til bekendtgørelsen. Må ikke anvendes i aerosoler beregnet til indendørs brug 50 ppm; 145 mg/m ³ (H, kan optages gennem huden)

8.2.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Farveløs væske (HSDB, 2007)
Molvægt	77,11 (HSDB, 2007)
Densitet	0,805 g/cm ³ ved 20 °C (HSDB, 2007)
Smeltepunkt	-86 °C (HSDB, 2007)
Kogepunkt	79,6 °C (HSDB, 2007)
Damptryk ved 25 °C	90 mm Hg (HSDB, 2007)
Octanol-vand (logPow)	0,29 (HSDB, 2007)
Opløselighed i vand	353 g/L ved 10 °C (HSDB, 2007); 27,1 g/L ved 20 °C (IUCLID)(IPCS, 1992)
Lugtgrænse	lav: 0,7375 mg/m ³ ; høj = 147,5 mg/m ³ (HSDB, 2007)

8.2.4 Toksikologiske data

8.2.4.1 Optagelse

Optagelse i kroppen af butanon sker hurtigt uanset om der er tale om oral eller dermal udsættelse eller om optagelsen sker ved indånding. Butanon synes at fordeles over alle væv. Butanon og dets metabolitter udskilles fuldstændigt i løbet af 24 timer. Udskillelse sker især med udåndingsluften, selvom små mængder udskilles i omdannet form via nyrerne (IPCS, 1992).

8.2.4.2 Akutte effekter, menneske

Udsættelse for 590 mg/m^3 (200 ppm) forårsagede ikke ændringer i forskellige adfærds- eller psykologiske tests. Heller ikke eksperimentel eksponering for 794 mg/m^3 (270 ppm) 4 timer/dag havde større effekt på adfærd og 5 minutters kontakt med flydende butanon forårsagede kun en forbigående blegning af huden (IPCS, 1992).

8.2.4.3 Akutte effekter, dyr

Der er meget lav akut toksicitet i de testede dyrearter for alle administrationsveje. LD_{50} værdierne for orale studier ligger på 2700 og 5520 mg/kg lgv i rotter og på 34140 mg/kg lgv i mus. De inhalationsstudier, der er gennemført på mus og rotter, er alle meget gamle og ikke udført i overensstemmelse med gældende guidelines, men den dødelige koncentration for 50 % af dyrene (LC_{50}) i mus efter 45 minutters eksponering kan beregnes til 205025 mg/m^3 (69500 ppm) og i rotter efter 4 timers eksponering til 23600 mg/m^3 (8000 ppm). En dermal LD_{50} værdi blev fundet i kanin til 8000 mg/kg lgv med 24 timers eksponering (IPCS, 1992).

Der blev fundet let til moderat irritation af hud og moderat til alvorlig irritation af øjne i kaniner. Andre hudstudier viste ikke irritation (IPCS, 1992).

8.2.4.4 Subkroniske effekter

De fleste studier med gentagen dosering er gennemført i rotter med eksponering ved indånding. Kun doser på 5000 ppm (14750 mg/m^3) i det ene og 5041 ppm (14870 mg/m^3) i det andet givet 6 timer/dag 5 dage om ugen i 90 dage havde effekt. Der blev fundet formindsket legemsvægt, hjerne- og miltvægt og forøget levervægt samt ændrede blodparametre med hunner mere følsomme end hanner. Der blev ikke fundet histopatologiske forandringer eller påvirkning af de reproduktive organer eller morfologiske ændringer i det centrale eller perifere nervesystem (IPCS, 1992).

Mus blev i et forsøg udsat for stigende koncentrationer butanon fra 300 til 10000 ppm (ialt 5 niveauer). Doseringsperioden for hver koncentration var 30 minutter og antallet af mus, der ikke reagerede på visuelle stimuli, blev talt. Den dosis ved hvilken 50 % af dyrene ikke længere reagerede kunne beregnes til 8528 mg/m^3 svarende til 2891 ppm (IPCS, 1992).

I et teratogenforsøg i mus kunne man fastsætte en **no observed adverse effect concentration** (NOAEC) på 2980 mg/m^3 (1010 ppm) givet på dag 6-15 af drægtighedsperioden, 7 timer/dag. Der blev ikke fundet signifikante tegn på toksicitet hos mødrene, men let forøget relativ levervægt i den højest doserede gruppe. I samme gruppe fandt man lavere fostervægt, der var signifikant for hannerne. **Lowest observed adverse effect concentration** (LOAEC) blev sat på grund af udviklingseffekter til 3000 ppm (IPCS, 1992).

8.2.4.5 Mutagenicitet

Butanon er ikke fundet mutagent i en række gennemførte Ames' tests, ligesom der ikke er fundet positive effekter i *in vivo* mikrokerne studier i mus eller kinesiske hamstre. Nogle studier har dog vist, at butanon og en række andre lignende stoffer inducerer aneuploidi i gærceller; en effekt der blev kraftigt forstærket ved samtidig udsættelse for ethylacetat (IPCS, 1992).

På dette grundlag kan butanon ikke anses for at være genotoksisk i korttidsforsøg *in vitro* og *in vivo*.

8.2.4.6 Kroniske effekter

Det eneste længerevarende studie, der er gennemført, er et 1 års dermalt studie i hanmus med applikation 2 gange ugentlig af 8 mg (50 mg af en 17 % opløsning). Der blev ikke fundet papillomer efter 1 år (IPCS, 1992).

Butanon kan ikke klassificeres med hensyn til carcinogen effekt i mennesker, da der ingen oplysninger findes for stoffet angående kræft i mennesker og der ikke findes tilstrækkeligt med data i dyreforsøg.

8.2.4.7 Sammenfatning

Butanon optages let i kroppen efter eksponering via mave-tarmkanalen, huden eller lungerne. Optaget butanon er udskilt i løbet af 24 timer. Butanon har meget lav akut giftighed både i mennesker og i dyr.

Der er lidt modstridende resultater af testning med butanon for irritation af hud og slimhinder, men nogen irritation er fundet i de fleste studier.

Udsættelse af human hud for uforyndet butanon resulterer i forbigående blegning af huden. Butanon er klassificeret med hensyn til øjenirritation (R36), men ikke med hensyn til irritation af hud, selvom gentagen udsættelse kan give tør eller revnet hud (R66). Et produkt skal endvidere mærkes, for at dampe kan give sløvhed og svimmelhed (R67), hvis det indeholder 15 % eller derover af butanon plus evt. andre kemiske stoffer med samme virkning.

Den kritiske effekt er fundet at være lavere fostervægt i et teratogenforsøg med mus med en NOAEC på ca. 3000 mg/m³ svarende til lidt over 1000 ppm, behandlingstiden var 7 timer/dag på drægtighedsdagene 6-15.

Toksikologiske data (dyr)	
LD ₅₀ , mg/kg IgV, oral, rotte	2737 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg IgV, oral, mus	4050 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg IgV, dermal, kanin	6480 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg IgV, dermal 24 timer, kanin	8000 (IPCS, 1992)
LC ₅₀ , mg/m ³ , inhalation, 4 timer, rotte	23500 (ChemIDPlus, 2007)
LC ₅₀ , mg/m ³ , inhalation, 4 timer, mus	32000 (ChemIDPlus, 2007)
NOAEC, mg/m ³ , inhalation, dag 6-15 af drægtighed, 7 timer/dag, mus	2980
Toksikologiske data (human)	
NOAEC mg/m ³ , inhalation, (tid ikke oplyst)	590 (IPCS, 1992)
NOAEC mg/m ³ , inhalation, 4 timer	794 (IPCS, 1992)

8.2.5 Sundhedsvurdering af butanon

Der blev ikke fundet resultater for indhold af butanon ved den semikvantitative screening af samtlige produkter til tekstilimpregnering.

Ved den mere følsomme SPME-GC/MS screening af samtlige produkter blev der registreret forekomst af butanon i produkter nr. 8 og 21, men uden målte koncentrationer.

Ved de kvantitative analyser, blev der ikke fundet butanon i mængder over detektionsgrænsen i nogen af produkterne, heller ikke produkter nr. 8 og 21.

8.2.6 Konklusion på butanon i tekstilimpregneringsspray

Der er identificeret butanon i produkterne nr. 8 og 21. Men i de kvantitative analyser af sprayprodukterne er butanon ikke fundet i mængder over detektionsgrænsen på 0,02 mg/g.

Butanon udgør derfor ikke i sig selv nogen sundhedsrisiko for forbrugerne i de undersøgte sprayprodukter til tekstilimpregnering.


8.3 Butan-1-ol

8.3.1 Anvendelse

Butan-1-ol bruges som opløsningsmiddel i farve- og lakindustrien, ved fremstilling af naturlige og syntetiske harpikser, vegetabiliske olier, farvestoffer og alkaloider. Det bruges som mellemprodukt ved fremstilling af medicin og kemikalier og anvendes i industrier, der fremstiller kunstlæder, tekstiler, gummiklæbemidler, fotografiske film og parfumer (HSDB, 2007). Butan-1-ol er optaget på arbejdstilsynets liste over organiske opløsningsmidler.

8.3.2 Identifikation

Butan-1-ol er en klar farveløs væske med en stærk karakteristisk (harsk og sød) svagt alkoholisk lugt. Stoffet er noget opløseligt i vand, blandbart med ethanol og ether og meget letopløseligt i acetone. Opløseligheden i benzen er over 10 % (HSDB, 2007).

Identifikation:	
Stofnavn:	Butan-1-ol
Synonymer:	1-Butanol; n-butanol
CAS-nr:	71-36-3
EINECS Nr:	200-751-6
Molekyleformel	C ₄ H ₁₀ O
Molekylestruktur	
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer (Miljøstyrelsen, 2005)	R10 Xn;R22 Xi;R37/38-41 R67
Bekendtgørelse nr. 571 af 29/11/1984 om anvendelse af driv- og opløsningsmidler i aerosolbeholdere AT's grænseværdi (ppm/mg/m ³) (Arbejdstilsynet, 2007)	Stoffet findes i bilag 1 til bekendtgørelsen. Må ikke anvendes i aerosoler beregnet til indendørs brug 50 ppm; 150 mg/m ³ for alle butanol-isomerer (L, loftsværdi; H, optages gennem hud)

8.3.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Farveløs væske
Molvægt	74,1(HSDB, 2007)

Densitet	0,8098 ved 20 °C (HSDB, 2007)
Smeltepunkt	-89 °C (HSDB, 2007)
Kogepunkt	117,7 °C (HSDB, 2007)
Damptryk ved 25 °C	7,0 mmHg (HSDB, 2007)
Octanol-vand (logPow)	0,88 (HSDB, 2007)
Opløselighed i vand	63,2 g/L (HSDB, 2007); 74 g/L (IUCLID (ECB, 2007)) begge ved 25 °C
Lugtgrænse	i vand 7,1 mg/L; i luft 0,83 ppm (HSDB, 2007)

8.3.4 Toksikologiske data

8.3.4.1 Optagelse

Butan-1-ol optages i kroppen via lungerne, mavetarm-kanalen og huden. Optaget stof fordeles hurtigt ud i vævene, hvor der sker en ret omfattende omdannelse af stoffet. Størstedelen af optaget stof udskilles i form af CO₂ via lungerne; men kun en mindre del udskilles via nyrerne (HSDB, 2007).

8.3.4.2 Akutte effekter, menneske

Høje koncentrationer i luften forårsager hæmning af centralnervesystemet (søvninghed, hovedpine, muskelsvaghed, svimmelhed, stivhed, konfusion, delirium, koma) (HSDB, 2007; IPCS, 1992). Der kan desuden være gastro-intestinale effekter som kvalme, opkastning og diarré. Eventuelt dødeligt forløbende forgiftning vil være på grund af åndedrætssvigt (HSDB, 2007).

Butan-1-ol virker stærkt irriterende på slimhinder. Der er fundet irritation af hud, øjne og hals ved udsættelse for væsken og dampe heraf. Desuden ser man hoste og åndenød.

8.3.4.3 Akutte effekter, dyr

De orale LD₅₀ værdier for butan-1-ol i rotter varierer mellem 700 og 2100 mg/kg lgv.

De primære effekter af eksponering for dampene i kortere tid består i forskellige grader af irritation af slimhinder og hæmning af centralnervesystemet. Det anføres fra flere kilder, at det anses for ca. 6 gange så toksisk som ethanol (IPCS, 1987).

Stoffet virker udpræget irriterende ved testning med væsken i øjne og moderat irriterende på hud (HSDB, 2007).

Der er ikke foretaget testning af det hudsensibiliserende potentiale af butan-1-ol (IUCLID (ECB, 2007)).

8.3.4.4 Subkroniske effekter, dyr

Virkningerne af gentagne inhalationer omfatter patologiske forandringer i lungevæv og degenerative læsioner i lever og nyrer (IPCS, 1987).

Dette er fundet i en række inhalationsstudier med gnavere med forskellige doseringer (fra 0,03 til ca. 40 ppm) og opsætninger varierende fra dosering i afmålte timer/dag i et vist antal dage til kontinuert eksponering i 30 dage, 4 måneder eller 92 dage (IUCLID).

Dyrestudierne der er til rådighed, er ikke egnede til at bestemme et no observed adverse effect level (NOAEL) til brug i risikobedømmelser.

Et inhalationsstudie med eksponering af drægtige hunrotter fra dag 1 til dag 19 i drægtighedsperioder 7 timer daglig med 3500, 6000 eller 8000 ppm fandt en NOAEC for mødrene på 3500, men en let stigning i antallet af rudimentære halshvirvler hos afkommet i det højst doserede hold, hvorfor

NOAEC for udvikling/teratogenicitet blev 6000 ppm (svarende til 18000 mg/m³) (IUCLID fra (ECB, 2007)).

Ingen andre reproduktionstoksicitetsstudier er egnede til bestemmelse af NOAEL.

8.3.4.5 Kroniske effekter

Der er ikke fundet tegn på mutagene eller genotoksiske egenskaber i butan-1-ol i en lang række korttidsstudier især *in vitro*.

I såvel Environmental Health Criteria nr. 65: Butanols - four isomers, 1987, som i IUCLID fra (ECB, 2007) henvises til at der skulle findes 2 langtidsstudier af meget ringe kvalitet, men det er ikke muligt at finde yderligere referencer til disse studier.

Der findes ingen studier med nogen administrationsvej, der gør det muligt at bedømme de kroniske effekter, for slet ikke at tale om det kræftfremkaldende potentiale af butan-1-ol i mennesker.

IARC har ikke vurderet butan-1-ol mht. carcinogenicitet i dyr eller mennesker.

8.3.4.6 Sammenfatning

Butan-1-ol er en antændelig farveløs væske, der bruges som organisk opløsningsmiddel i mange industrielle sammenhænge. Det har lav akut giftighed uanset eksponeringsmåden. Stoffet absorberes let med indåndingsluften, efter indtagelse eller via huden, og fordeles meget hurtigt ligeligt til alle væv.

Høje koncentrationer med indåndingsluften fremkalder tegn på hæmning af centralnervesystemet med døsighed, hovedpine (i mennesker) og svimmelhed i såvel dyr som mennesker.

Ved gentagen dosering via inhalation ses i dyr patologiske forandringer i lungevævet og degenerative forandringer i lever og nyrer, og der fremkaldes til stadighed narkose.

En anden fremherskende effekt af butan-1-ol er hud- og især slimhindeirritation, så irritation af øjne, næse og svælg er effekter, der registreres ved lave eksponeringer.

Der er ikke testet for sensibiliserende potentiale.

Der er ikke fundet troværdige langtidsstudier i nogen dyreart, men stoffet har vist sig ikke mutagent ved omfattende testning *in vitro*.

Der er fundet lav forekomst af udviklingsforstyrrelse ved doser, hvor der også er set toksisk påvirkning af moderdyrene i et udviklings/teratogenforsøg.

En af de meget følsomme effekter er øjenirritationen ved udsættelse for dampe af butan-1-ol. Effektniveauet er her 153,9 mg/m³ svarende til 50 ppm i mennesker.

Toksikologiske data (dyr)	
LC ₅₀ , ppm, inhalation, rotte, 4 timer	8000 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, rotte	700 (IPCS, 1987)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, rotte	800-2000 (IPCS, 1987)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, rotte	2100 (IPCS, 1987)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, mus	2680 (IPCS, 1987)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, rabbit	3500 (IPCS, 1987)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, dermal, rabbit	4200 (IPCS, 1987)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, dermal, rabbit	5300 (IPCS, 1987)
NOAEC ¹ , ppm, 7 timer/dag, gd 1-19, hunrotte	3500 (IPCS, 1987)
NOAEC ² , ppm, 7 timer/dag, gd 1-19, hunrotte	8000 (IPCS, 1987)
Toksikologiske data (mennesker)	
NOAEC ³ , ppm inhalation - tid ikke oplyst	50 (IPCS, 1987)

gd = drægtighedsdag

¹Generelle toksiske effekter

²Udviklingstoksiske effekter

³Øjenirritation

8.3.5 Sundhedsvurdering af butan-1-ol

Der blev ikke fundet resultater for indhold af butan-1-ol ved den semikvantitative screening af samtlige produkter til tekstilimpregnering. Ved den mere følsomme SPME-GC/MS screening af samtlige produkter blev der registreret forekomst af butan-1-ol i produkter nr. 18, 20, 25 og 26. Ved de kvantitative analyser, blev der ikke fundet butan-1-ol i mængder over detektionsgrænsen i nogen produkter, heller ikke produkter nr. 18, 25 og 26, der blev analyseret kvantitativt.

8.3.6 Konklusion på butan-1-ol i tekstilimpregneringsspray

Butan-1-ol er ikke fundet i mængder over detektionsgrænsen (0,2 mg/g) i de kvantitative analyser i nogen spray.

Butan-1-ol i de undersøgte sprayprodukter til tekstilimpregnering udgør derfor ikke i sig selv nogen sundhedsrisiko for forbrugerne.

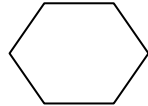
8.4 Cyclohexan

8.4.1 Anvendelse

Hovedanvendelserne er som opløsningsmiddel for lakker og harpikser, som maling- og fernisfjerner, til ekstraktion af "essentielle olier", i den analytiske kemi til bestemmelse af molvægt, ved fremstilling af adipinsyre, benzen, cyclohexanon, cyclohexanol, cyclohexylchlorid, nitrocyclohexan, fast brændstof, til industriel omkrystallisering af steroider og i svampedræbende midler (HSDB, 2007).

8.4.2 Identifikation

Cyclohexan er en farveløs, letflydende væske med en mild, sødlig petroleums eller chloroform lignende lugt. Den er meget letantændelig. Cyclohexan er praktisk taget uopløseligt i vand, men er opløseligt i ethanol, ether og acetone og er blandbar med olivenolie (HSDB, 2007). Lugtgrænsen er ca. 25 ppm i luft. Cyclohexan er på Arbejdstilsynets liste over organiske opløsningsmidler.

Identifikation:	
Stofnavn:	Cyclohexan
Synonymer:	Cyclohexane (IUPAC) fra (ECB, 2007) Hexahydrobenzene, hexamethylene,
CAS-nr:	110-82-7
EINECS nr:	203-806-2
Molekyleformel	C ₆ H ₆
Molekylestruktur	
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer (Miljøstyrelsen, 2005)	F;R11 Xi;R38 Xn;R65 R67 N;R50/53
Bekendtgørelse nr. 571 af 29/11/1984 om anvendelse af driv- og opløsningsmidler i aerosolbeholdere	Stoffet findes i bilag 1 til bekendtgørelsen. Må ikke anvendes i aerosoler beregnet til indendørs brug
AT's grænseværdi (ppm, mg/m ³) (Arbejdstilsynet, 2007)	50 ppm; 172 mg/m ³

8.4.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Klar væske
Molvægt	84,16 (ECB, 2004)
Densitet	0,778 g/cm ³ ved 20 °C (HSDB, 2007)
Smeltepunkt	6,47 °C (HSDB, 2007)
Kogepunkt	80,7 °C (ECB, 2004)
Damptryk ved 25 °C	96,9 mm Hg (HSDB, 2007) (103 hPa ved 20 °C (ECB, 2004))
Octanol-vand (logPow)	3,44
Opløselighed i vand	58 mg/L ved 25 °C (ECB, 2004)
Lugtgrænse	ca. 25 ppm (HSDB, 2007)

8.4.4 Toksikologiske data

8.4.4.1 Optagelse

Cyclohexan bliver næsten fuldstændig optaget via mave-tarmkanalen og efter indånding. Der er målt ca. 50 % optagelse via huden af lave doser på dampform, men der skal regnes med betydeligt lavere optagelse fra flydende cyclohexan placeret direkte på ubeskadiget hud (ECB, 2004).

Cyclohexan fordeles i kroppen med højeste koncentrationer i fedtvæv. Udskillelsen sker fortrinsvis via lungerne, enten i uomdannet form eller som CO₂ (ECB, 2004).

8.4.4.2 Akutte toksiske effekter, mennesker

I et nyligt udført studie blev humane frivillige eksponeret for 25 eller 250 ppm cyclohexan i en 4 timers periode. Der blev ikke fundet neuroadfærdseffekter ved nogen af doserne. De 250 ppm (svarende til 860 mg/m³) anses derfor for at være en NOAEC for neuroadfærdstoksicitet (ECB, 2004).

Man ser hudirritation efter gentagen dermal eksponering. Det skyldes, at cyclohexan har affedtende egenskaber.

Der regnes ikke med hudsensibiliserende egenskaber (ECB, 2004).

8.4.4.3 Akutte toksiske effekter, dyr

Orale LD₅₀ værdier på mere end 5000 mg/kg, 29.800 mg/kg og 8000-39.000 mg/kg er fundet for cyclohexan i rotter. Den laveste letale orale dosis i kanin er 6000 mg/kg; dette studie viste, at toksiciteten involverede centralnervesystemet (narkotisk effekt og kramper).

Den dermale LD50 i kaniner er større end 2000 mg/kg, som er den højeste dosis, der er testet (ECB, 2004).

Eksponering af kaniner for cyclohexandampe i 1 time gav centralnervesystemeffekter (kramper, rysten, hurtig respiration, cyanose og diarré). Alle dyr udsat for 26.000 ppm (89.600 mg/m³) døde. LC₅₀ for eksponering af rotter i 4 timer oversteg 9500 ppm (32.800 mg/m³), idet ingen dødsfald indtraf (ECB, 2004).

NOAEC var 2000 ppm (6880 mg/m³) for neurotoksicitet i rotter efter 6 timers helkrops-eksponering (ECB, 2004). En NOAEC på 400 ppm (1400 mg/m³) blev fundet for neurotoksiske effekter i et subakut rottestudie med 8 timers eksponering daglig i 6 dage (ECB, 2004).

8.4.4.4 Subkroniske effekter

Efter gentagen dosering ved inhalation var de systemiske effekter i både mus og rotter i løbet af de 28 og 90 dages studier begrænset til effekter på leveren: stigninger i absolutte og relative levervægte, stigning i mitotiske indeks tal og centrolobulær hypertrofi. Dette studie førte til en NOAEC på 2000 ppm (6880 mg/m³) (ECB, 2004).

Et ældre studie gav ganske vist en NOAEC på 425 ppm, men studiet er for mangelfuldt til at denne værdi kan bruges ved risikovurderinger (ECB, 2004).

Der findes ingen studier af subkroniske effekter af oral eksponering.

Der findes et gammelt studie i kaniner af subkroniske effekter af dermal eksponering, men det var ikke muligt at udlede en NOAEL værdi ud fra dette (ECB, 2004).

I et 2-generationers rottestudie (inhalation) blev der ikke fundet effekter på fertiliteten og kun små formindskelser i vægten på de nyfødte unger ved 7000 ppm, hvor man også så toksicitet i moderdyrene. I studiet var der NOAEC på 500 ppm (1720 mg/m³) for systemisk toksicitet (sedation) og på 2000 ppm (6880 mg/m³) for reproduktion.

Der er lavet 2 inhalationsstudier for toksicitet på udviklingen (teratogenicitetsstudier) - et i rotter og et i kaniner. Der blev benyttet koncentrationer op til 7000 ppm, 6 timer per dag på drægtighedsdagene 7-16 (i rotter) eller 7-19 (i kaniner). I rotter så man systemisk toksicitet i form af reduceret antal implantationer og nedsat legemsvægt og foderindtagelse ved 2000 og 7000 ppm hos moderdyrene, men ingen effekter på udviklingen af fostrene. I kaniner så man hverken toksicitet i mødrene eller fostrene. Der er derfor en NOAEC på 500 ppm (1,720 mg/m³) for systemiske effekter i rotter, mens der med hensyn til udvikling af fostrene er en NOAEC på 7000 ppm (24,080 mg/m³). I kaninstudiet er begge NOAEC-værdier 7000 ppm (24,080 mg/m³) (ECB, 2004).

8.4.4.5 Mutagenicitet

Cyclohexan er hverken fundet genotoksisk i korttids *in vitro* eller *in vivo* studier (ECB, 2004).

8.4.4.6 Kroniske effekter

I et tvivlsomt studie blev det vist, at cyclohexan kunne have et svagt cancer promotor potentiale (ECB, 2004). Der findes imidlertid intet konventionelt 2-års carcinogen-studie, men EU anser det for usandsynligt, at stoffet skulle være kræftfremkaldende.

IARC har ikke vurderet cyclohexan med hensyn til kræftfremkaldende potentiale.

8.4.4.7 Sammenfatning

Cyclohexan optages let via mavetarm-kanalen og ved indånding, og absorberes også i nogen grad via huden.

Der er lav akut giftighed fra alle eksponeringsveje. Effekterne såvel akut som efter gentagne doseringer er mest virkninger fra centralnervesystemet. Desuden ser man virkninger på leveren i form af øget vægt og vækst af centrale celler i leveren i studier i gnavere af subkroniske effekter. Cyclohexan har ingen toksiske virkninger på reproduktionen.

Det kritiske studie er et akut humant studie med 4 timers eksponering for 250 ppm svarende til 860 mg/m³ for neuroadfærdspåvirkning. Man så ingen effekter ved denne koncentration. Den kritiske effekt er generel toksicitet på moderdyr i rotte teratogenforsøget. Effekter ser man ved 500 ppm.

Cyclohexan er ikke mutagent, og selvom der ikke findes noget regulært carcinogenstudie anses det for usandsynligt at cyclohexan skulle have et kræftfremkaldende potentiale. Stoffet er ikke vurderet af IARC.

Toksikologiske data (dyr)	
LC ₅₀ , ppm, inhalation, rotte, 4 timer	>9500 (ECB, 2004)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, rotte	29820 (HSDB, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, rotte	8000 (HSDB, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, rotte	12705 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, mus	1300 (HSDB, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, mus	813 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, oral, rabbit	6000 (ECB, 2004)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, dermal, rabbit	18000 (ChemIDPlus, 2007)
LD ₅₀ , mg/kg lgv, dermal, rabbit	>2000 (ECB, 2004)
NOAEC ¹ , ppm, 6 timer/dag, gd 7-16, rotte	500
NOAEC ² , ppm, 6 timer/dag, gd 7-16, rotte	7000
NOAEC ³ , ppm, 6 timer/dag, gd 7-19, kanin	7000
Toksikologiske data (mennesker)	
NOAEC ppm, inhalation, 4 timer	250

gd = drægtighedsdag

¹Generelle systemisk toksiske effekter

²Udviklingstoksiske effekter

³Både generelle og udviklingstoksiske effekter

8.4.5 Sundhedsvurdering af cyclohexan

8.4.5.1 Eksponering og sundhedsvurdering

Forekomst i de undersøgte spray:

Cyclohexan målt i analyserede produkter	Produkt nr.				
	1	3	6	8	9
Identificeret i SPME-GC/MS screening	X	X	X	X	X
Kvantitativt g/kg (%)	6,5 (0,65)	0,29 0,029	Ikke analyseret	6,0 (0,60)	Ikke analyseret

Absolut worst case-scenario er sat til at 1 spraydåse tømmes ud i et 20 m³ stort rum og at personen opholder sig i samme rum i en 8 timers periode uden udluftning.

Aerosolproduktet med højest koncentration er produkt nr. 1, der ganske vist er udgået, men produkt nr. 8 indeholder næsten lige så meget. Beregningen foretages mest logisk i det stadig markedsførte produkt nr. 8.

En aerosoldåse med produkt nr. 8 rummer 500 ml. Hvis densiteten for produktet sættes til 1 g/cm³ kan en aerosoldåse højst afgive 3,0 g cyclohexan, der fordelt i de 20 m³ giver en maksimal koncentration på 150 mg/ m³.

Cyclohexan har en grænseværdi sat af Arbejdstilsynet på 172 mg/ m³. Den opnåede koncentration i absolut værst tænkelige scenario udgør altså ca. 87 % af Arbejdstilsynets grænseværdi.

Grænseværdien er et "time weighted average" sat på grundlag af meget omfattende toksikologiske vurderinger, som den værdi en arbejder kan tåle at udsættes for 8 timer daglig i et helt arbejdsliv.

Da produktet er et forbrugerprodukt, hvor eksponeringen kun vil forekomme med mellemrum, kan den beregnede værdi i stedet sammenholdes med Arbejdstilsynets loftsværdi, på det dobbelte af den "almindelige" grænseværdi.

Det må derfor anses, at brugen af spray nr. 8 er sikker for helbredet i forhold til eksponering for cyclohexan, selv i det absolut værst tænkelige scenario med udspraying af 500 ml aerosolvæske til et rum på kun 20 m³ ikke vil medføre forbigående, akutte gener.

8.4.6 Konklusion på cyclohexan i aerosolprodukter til tekstilimpregnering

Indholdet af cyclohexan i de undersøgte sprayprodukter til tekstilimpregnering på det danske marked udgør ikke i sig selv nogen sundhedsrisiko for forbrugerne.

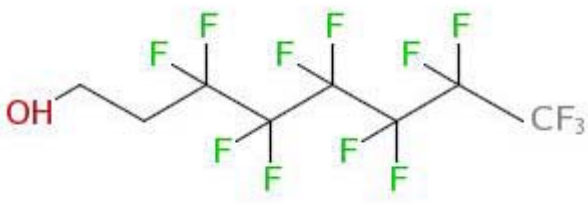
8.5 Perfluorooctan-1-ol

8.5.1 Anvendelse

Perfluorooctan-1-ol indgår i flere produkter med betegnelsen "Fluorotelomer Intermediate", hvoraf perfluorooctan-1-ol udgør 27 - 34 %. Resten udgøres af homologe stoffer, hvoraf ca. 1 % har færre -CF₂- og resten har flere -CF₂-led (altid et lige antal C-atomer i stofferne). Disse såkaldte fluortelomeralkoholer bruges i produktion af produkter med behov for beskyttende overfladeegenskaber indenfor overfladebehandlings-, tryk-, tekstil- og kemisk industri.

8.5.2 Identifikation

Fluortelomeralkoholer består af et lige antal fluorerede carbon-atomer hæftet på en ethanol-del. Perfluorooctan-1-ol er et voksagtig fast stof med lys til mellem gulbrun farve. Stoffet har en voksagtig lugt. Det er næsten uopløseligt i vand, men opløseligt i acetone, butanon og isobutanol. Smeltepunktet ligger mellem 55 og 65 °C.

Identifikation:	
Stofnavn:	Perfluorooctan-1-ol
Synonymer:	1,1,2,2-Tetrahydroperfluoro-1-octanol; 1H,1H,2H,2H-perfluorooctanol; 1-Octanol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro- (systematisk navn) (ChemIDPlus, 2007): 6:2 FTOH eller fluorotelomeralkohol 6-2
CAS-nr:	647-42-1
EINECS nr:	211-477-1
Molekyleformel	C ₈ H ₄ F ₁₃ O
Molekylestruktur	
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer (Miljøstyrelsen, 2005)	Ikke på listen
AT's grænseværdi (ppm, mg/m ³) (Arbejdstilsynet, 2007)	Ikke på listen

8.5.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Fast voksagtig gulbrunlig substans
Molvægt	ca. 370
Densitet	ca. 1.7 g/cm ²
Smeltepunkt	55-65 °C
Kogepunkt	145 - 245 °C
Damptryk ved 25 °C	-
Octanol-vand (logPow)	-
Opløselighed i vand	Ubetydelig
Lugtgrænse	ingen tilgængelige oplysninger

8.5.4 Toksikologiske data

Da der (næsten) ingen oplysninger er fundet for selve stoffet perfluorooctan-1-ol, stammer de fleste data fra undersøgelser med den umiddelbart højere homolog - stoffet med 8 perfluorerede carbon-atomer foruden de 2 med hydrogenatomer omkring. Terminologien på engelsk er ofte fluorotelomer alcohol 6-2 (octanol forbindelsen), mens den forbindelse, der er fundet flere data på kaldes fluorotelomer alcohol 8-2 (evt. 8:2) (decanol-forbindelsen). Disse stoffer skrives gerne som 6:2 FTOH hhv. 8:2 FTOH i videnskabelig litteratur.

Der er valgt at generalisere ud fra det specifikke stof 8:2 FTOH og termen fluortelomeralkoholer vil også blive brugt.

8.5.4.1 Optagelse

Fluortelomeralkoholer (8:2 FTOH) optages hurtigt efter oral indgivelse, mens den systemiske koncentration efter 6 timers hudeksponering er ubetydelig. Efter oral indgivelse er plasmakoncentrationen maksimal efter 1 time. Halveringstiden i blodet er 5 timer. Den største del af 8:2 FTOH udskilles med fæces; hovedparten i uomdannet form. Mindre end 4 % af en indgiven dosis udskilles med urinen. Heraf er en lille del oxideret til perfluorooctanoate (PFOA). Absorptionen er ens i han- og hunrotter (Fasano et al., 2006).

8.5.4.2 Akutte toksiske effekter, mennesker

Der er ikke fundet oplysninger mht. de akutte virkninger af fluortelomeralkoholer på mennesker.

Der blev vist østrogen effekt af fluortelomeralkoholer på nogle isoformer af human østrogen receptor (i et forsøg udført på gærceller) (Ishibashi et al., 2007), mens hverken perfluorooctanoate (PFOA) eller perfluorooctansulfonat (PFOS) havde denne effekt. Det er uvist, hvad den specifikke biologiske betydning af dette er.

8.5.4.3 Akutte toksiske effekter, dyr

Der er ikke fundet oplysninger mht. de akutte virkninger af fluortelomeralkoholer på dyr (Herzke et al., 2007).

8.5.4.4 Subkroniske effekter

I et 90 dages oralt rottestudie med 8:2 FTOH med daglige doser på 1, 5, 25 og 125 mg/kg lgv fandtes en NOAEL på 5 mg/kg lgv for hanrotter og på 25 mg/kg lgv for hunrotter. Effekterne ved højere doser var levernekroser og nyreskader. Der var tegn på induktion af fedtsyreoxidation i leveren (peroxisomproliferation) i hunner ved 25 mg/kg lgv/dag og i begge køn ved 125 mg/kg lgv/dag (Fasano et al., 2006).

I et forsøg med undersøgelse af de toksiske effekter på udvikling /teratogenicitet fandt man, at 8:2 FTOH ikke påvirker fosterudviklingen selektivt (Fasano et al., 2006).

8.5.4.5 Mutagenicitet

Der er ikke fundet oplysninger, som belyser det mutagene potentiale af fluortelomeralkoholer.

8.5.4.6 Kroniske effekter

Der er ikke fundet studier af længere varighed til belysning af de kroniske effekter eller kræftfremkaldende potentiale af fluortelomeralkoholer.

8.5.4.7 Sammenfatning

Næsten alle data, der har været tilgængelige for fluortelomeralkoholer, med 8 eller med 10 carbon-atomer er fundet i form af korte baggrundsoplysninger i en større undersøgelse over absorption, fordeling, metabolisering og udskillelse (ADME-studie) af perfluorodecan-1-ol. Baggrundsoplysningerne stammer fra ikke publicerede studier.

Fluortelomeralkoholer optages i rotter efter oral administration, men ikke efter dermal udsættelse for stoffet. ADME er ens i han- og hunrotter. Der er ikke fundet oplysninger om akutte humane effekter.

Efter oral administration i 90 dage er fundet påvirkninger af lever og nyrer i gnavere. NOAEL er fundet til 5 mg/kg lgv i hanrotter og 25 mg/kg lgv i

hunrotter. Dette er i overensstemmelse med, at det er konstateret, at stofferne giver peroxisomproliferation i gnavere.

Toksikologiske data (dyr)	
NOAEL mg/kg lgv/dag, oral, 90 dage, hunrotte	25
NOAEL, mg/kg lgv/dag, oral, 90 dage, hanrotte	5

8.5.5 Sundhedsvurdering af perfluorocetan-1-ol

Der blev i de semikvantitative analyser fundet et stof, der formodedes at være perfluorocetan-1-ol (kaldet 1H,1H,2H,2H-perfluorocetan-1-ol) (6:2 FTOH) i 3 produkter. Ved analyse af den anskaffede standard viste det sig, at der var tale om et andet stof, som er tæt beslægtet med perfluorocetan-1-ol. I yderligere 2 produkter blev målt en sum af fluorforbindelser.

Ved de kvantitative analyser blev der ikke fundet 6:2 FTOH i analyserede produkter, men der blev målt stoffer, der lignede stoffet i 3 produkter.

Forskellige fluorforbindelser målt i analyserede produkter	Produkt nr.				
	6	8	14	21	25
Semikvantitative screeningsresultater					
6:2 FTOH g/kg	0,17	0,29	0,03		
Sum af fluorforbindelser (g/kg)				0,03	0,17
Kvantitative analyseresultater					
Andre fluorforbindelser (g/kg)	Ikke analyseret	0,61	0,68	0,33	Ikke fundet

Da de kvantitativt bestemte andre fluorholdige stoffer meget ligner 6:2 FTOH, er det valgt at vurdere indholdet i disse produkter som om, det drejer sig om fluortelomeralkoholer.

Absolut worst case-scenario er sat til 1 spraydåse tømmes ud i et 20 m³ stort rum og at personen opholder sig i samme rum i en 8 timers periode uden udluftning.

Den højeste koncentration findes i produkt nr. 14, hvor 1 kg sprayvæske indeholder 680 mg. Produkt nr. 14 sælges i Danmark i spraydåser med et indhold på 200 ml, men forhandles i andre lande i Europa i 400 ml spraydåser.

Tømmes en spraydåse på 200 mL (200 g) fuldstændigt ud i de 20 m³ giver det en gennemsnitlig koncentration af fluortelomeralkohol på $(680 \times 0,2/20 \text{ mg/m}^3) = 6,8 \text{ mg/m}^3$ per m³ luft.

Inhalationsraten for voksne mennesker er i Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD part 1), European Chemicals Bureau (European Commission, 2003) fastsat til et gennemsnit på 0,83 m³/time. Og forudsætter vi, at personen opholder sig i det lille rum uafbrudt (og uden ventilation) i 8 timer bliver den inhalerede mængde $6,8 \text{ mg/m}^3 \times 0,83 \text{ m}^3/\text{time} \times 8 \text{ timer} = 45 \text{ mg}$.

Vi har ingen data for hvor meget af stoffet, der vil blive optaget i kroppen fra indåndingsluften. Derfor må absorptionen sættes til 100 %.

Gennemsnitvægten er som standard i TGD part 1 for en kvinde sat til 60 kg og for en mand til 70 kg.

Eksponeringen kan beregnes til 0,75 mg/kg lgv for en kvinde og 0,64 mg/kg lgv for en mand.

Da det for en aerosol til husholdningsbrug kan forudsættes, at spraybehandling svarende til worst case-scenario kun sker med lange intervaller mellem behandlinger ville det være relevant at sammenholde den aktuelle eksponering med et no effect level fra et akut studie, men det lader sig ikke gøre på grund af de få data for fluotelomeralkoholer.

I de toksikologiske data findes et NOAEL for hanrotter på 5 mg/kg lgv i et 90 dages forsøg.

Sammenholdes denne værdi med den beregnede eksponering for en kvinde fås en margin of safety (MOS) på $5/0,75 = 6,7$.
MOS bliver lidt større for en mand: $5/0,64 = 7,8$.

For kemiske stoffer i forbrugerprodukter kræves en MOS på mindst 100, hvor en 10-faktor bruges til at ekstrapolere fra dyrestudier til eksponering af mennesker og en anden 10-faktor bruges til at tage højde for at visse grupper eller individer kan være langt mere følsomme end andre.

8.5.5.1 Diskussion

Den beregnede margin of safety (MOS), der er mindre end 10 giver ikke tilstrækkelig sikkerhed i forbindelse med brug af sprayprodukt nr. 14 i overensstemmelse med det opstillede scenario for sprayimprægnering.

Analyseresultater for fluorforbindelserne i produkt nr. 8 er kun ca. 10 % lavere end for produkt nr. 14. Margin of safety bliver også for dette produkt lavere end 10.

Det skal endvidere tages i betragtning, at ingen af de to produkter deklarerer et indhold af fluorforbindelser på henholdsvis etiket (produkt nr.8) eller sikkerhedsdatablad (produkt nr. 14). Det lave indhold, samt at disse fluorforbindelser ikke er optaget på Miljøstyrelsens Liste over farlige stoffer (Miljøstyrelsen, 2005), bevirker, at der ikke er noget krav om deklaration, men man får let det indtryk fra de givne deklarationer, at disse er udtømmende.

Forbrugeren kan efterlades med et indtryk af, at selve imprægneringsstoffet i begge tilfælde er lavtkogende, hydrogenerede nafta-fraktioner.

Der blev i forbindelse med screeningsundersøgelserne fundet højt indhold af fluor i flere produkter end der blev analyseret fluotelomeralkoholer i. Der er derfor kun redegjort for en lille del af dette fluor. Der kan måske være sket en polymerisering i forbindelse med analysen. Man kan imidlertid godt forestille sig, at forbrugeren kan blive eksponeret for ikke-polymeriserede fluorforbindelser i ret høje koncentrationer. Problemet er især, at vi ikke kender identiteten af stofferne, men hvis man antager, at de kan sammenlignes med FTOH 6:2, så udgør de måske et væsentligt problem, som vi ikke har mulighed for at tage med i vores konklusion, der kun tager højde for de stoffer, der er fundet ved analyser.

8.5.6 Konklusion på fluortelomeralkohol-lignende stoffer i imprægneringsspray

Baseret på et meget lille datamateriale for de industrielt meget udbredte fluortelomeralkoholer kan sættes et **no observed adverse effect level** (NOAEL) i hanrotter på 5 mg/kg lgv/dag fra et 90 dages studie.

Der er ved kvantitativ analyse fundet indhold af tilsvarende stoffer på hhv. 0,61 g/kg (produkt nr. 8), 0,68 g/kg (produkt nr. 14) og 0,33 g/kg (produkt nr. 21).

Ved beregning af margin of safety (MOS) for de to produkter med højest koncentration fås værdier, der er under 10. For kemiske stoffer i forbrugerprodukter kræves en MOS på mindst 100, hvor en 10-faktor bruges til at ekstrapolere fra dyrestudier til eksponering af mennesker og en anden 10-faktor bruges til at tage højde for at visse grupper eller individer kan være langt mere følsomme end andre.

Der er ikke fundet data, som muliggør vurdering af en eventuel mekanisk virkning af fluortelomeralkoholer på lungerne. I aerosoler bestående af fluortelomeralkoholer (med ekstremt lavt damptryk) og opløsningsmidler med forholdssvis højt damptryk vil opløsningsmidlet hurtigt fordampe - jo mindre aerosolpartiklerne er, desto hurtigere fordampning. Det betyder i praksis, at aerosoler, som indåndes, hovedsaglig vil bestå af det tungtflygtige imprægneringsstof (fluortelomeralkoholer). Dette vil i koncentreret form kunne påvirke overfladespændingsforholdene i lungerne og derved medføre en forandring af lungefunktionen.

8.6 Dodecamethylpentasiloxan

8.6.1 Anvendelse

Dodecamethylpentasiloxan er en af flere lineære polydimethylsiloxaner, der ofte i blanding danner en gruppe kunstige polymerer, som er blandt de mest producerede silikonestoffer. De har stor udbredelse på grund af deres fysisk-kemiske egenskaber og anvendes i mange sammenhænge til produktion af kosmetik og fødevarer, til overfladebehandling og mange andre formål, inklusive fremstilling af brystimplantater. De anvendes tillige ofte i tekstilindustrien og til fremstilling af imprægneringsvæsker.

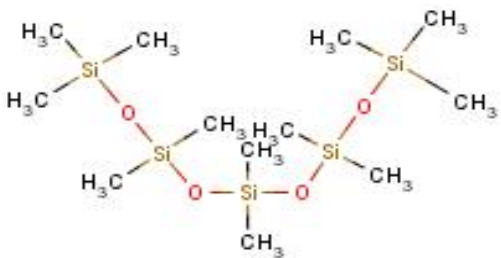
8.6.2 Identifikation

Det har ikke været muligt at finde ret mange fysisk-kemiske data for netop dodecamethylpentasiloxan, men stoffet er en af mange lineære polydimethylsiloxaner, der ligner hinanden meget. Dodecamethylpentasiloxan er en viskøs væske med et lavt damptryk.

Stoffet er som andre polydimethylsiloxaner næsten uopløseligt i vand, men er opløseligt i methylenchlorid, ether, xylen og methylethylketon (butanon).

Der er ikke fundet data mht. specifikt udseende eller lugt.

Identifikation:	
Stofnavn:	Dodecamethylpentasiloxan
Synonymer:	
CAS-nr:	141-63-9
EINECS nr:	205-492-2

Molekyleformel	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅
Molekylestruktur	
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer	Ikke på listen
AT's grænseværdi (ppm, mg/m ³)	Ikke på listen

8.6.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Væske
Molvægt	
Densitet	0,940 g/cm ³ ved 25 °C
Smeltepunkt	
Kogepunkt	232 °C (ChemIDPlus, 2007)
Damptryk ved 25 °C	
Octanol-vand (log Pow)	6
Opløselighed i vand	Næsten uopløseligt
Lugtgrænse	Ikke fundet

8.6.4 Toksikologiske data

8.6.4.1 Optagelse

Dodecamethylpentasiloxans absorption, fordeling og udskillelse efter en enkelt oral dosis er målt i rotter. Det er beregnet, at ca. 25 % af en oral dosis bliver absorberet fra mavetarm-kanalen. I løbet af det første døgn udskilles ca. 65 % af den indgivne dosis; det meste med fæces. I løbet af de næste 24 timer bliver yderligere 34 % udskilt. Omkring 23 % udskilles med udåndingsluften og ca. 2 % med urinen (TOXNET, 1984).

8.6.4.2 Akutte toksiske effekter, mennesker

Beskrivelserne af effekter i mennesker begrænser sig i høj grad til brugen af polydimethylsiloxaner i implantater af forskellig art eller af stoffernes brug til direkte indsprøjtning i øjets glaslegeme i forbindelse med behandling af glaukom (HSDB, 2007). Disse er ikke relevante i denne forbindelse.

Der er ikke fundet rapporter om allergi i forbindelse med polydimethylsiloxaner i kosmetiske produkter (Fisher, 1986).

8.6.4.3 Akutte toksiske effekter, dyr

En enkelt oral dosis på 600 mg/kg lgv har ikke fremkaldt systemiske effekter i rotter (TOXNET, 1984).

Polydimethylsiloxaner forårsager irritation i kaninøjne, men ikke beskadigelse af hornhinden (HSDB, 2007).

8.6.4.4 Subkroniske effekter

Indsprøjtede doser op til 20 mg/kg lgv gav ikke udviklingstoksicitet i rotter (HSDB, 2007).

8.6.4.5 Mutagenicitet

Der er ikke fundet genotoksiske eller mutagene egenskaber af lineære polydimethylsiloxaner (HSDB, 2007).

8.6.4.6 Kroniske effekter

I en to-års undersøgelse med rotter med polydimethylsiloxan koncentrationer i foderet op til 0,28 % så man ingen tegn på uønskede effekter (HSDB, 2007). Der er altså et NOAEL på 0,28 % i foderet svarende til 140 mg/kg lgv/dag, idet en rotte ifølge OECD indtager 20 g foder om dagen og vejer i gennemsnit 0,4 kg.

I et andet forsøg blev mus doseret med polydimethylsiloxan ved en koncentration på 2,35 % i foderet i 80 uger. Dette udløste ingen signifikant stigning i dødsfald eller signifikante stigninger i antallet af god- eller ondartede svulster (HSDB, 2007). Da mus ifølge OECD spiser 3 g foder om dagen og vejer 0,020 kg svarer 2,35 % i foderet et NOAEL på 3525 mg/kg lgv/dag.

8.6.4.7 Sammenfatning

Polydimethylsiloxaner refereres ofte til som praktisk taget inerte (biologisk og kemisk inaktive) stoffer.

Til trods for den udbredte anvendelse af lineære polydimethylsiloxaner, herunder dodecamethylpentasiloxan i mange industrielle og forbrugsprodukt sammenhænge synes disse stoffer at være meget dårligt undersøgt i dyreforsøg.

Ud fra 2 langtids fodringsforsøg er fundet NOAEL-værdier på hhv. 140 mg/kg lgv i rotter og 3525 mg/kg lgv i mus beregnet ud fra de højst testede koncentrationer i foder.

Toksikologiske data (dyr)	
NOEL, mg/kg lgv, oral, rotte, akut	>600
NOAEL, mg/kg lgv/dag, oral, rotte, 2 år	>140
NOAEL, mg/kg lgv/dag, oral, mus, 18 måneder	>3525
Toksikologiske data (mennesker)	
Ingen relevante data fundet	

8.6.5 Sundhedsvurdering af dodecamethylpentasiloxan

Kun i produkt nr. 18 kunne indholdet af dodecamethylpentasiloxan bestemmes kvantitativt. Produktet indeholder 0,66 g/kg.

Absolut worst case-scenario er sat til 1 spraydåse tømmes ud i et 20 m³ stort rum og at personen opholder sig i samme rum i en 8 timers periode uden udluftning.

Ved udsprayning af op til 1 kg imprægneringsvæske, svarende til indholdet i den størst tilladte aerosolbeholder til ikke industrielt brug fås en gennemsnitlig koncentration på 33 mg/m³.

Opholder et menneske sig i rummet i 8 timer indåndes $33 \text{ mg/m}^3 \times 0,83 \text{ m}^3/\text{time} \times 8 \text{ timer} = 219 \text{ mg}$ (European Commission, 2003).

Vi kender ikke data for, i hvor høj grad polydimethylsiloxaner optages ved indånding, så her er forudsat at 100 % optages.

En mand vil derfor blive udsat for $219/70 \text{ mg/kg lgv} = 3,13 \text{ mg/kg lgv}$ og en kvinde tilsvarende for $219/60 \text{ mg/kg lgv} = 3,65 \text{ mg/kg lgv}$.

Margin of safety (MOS) beregnes ud fra, at det er rapporteret, at man ikke så systemiske effekter af den enkelte dosis på 600 mg/kg lgv i forbindelse med undersøgelse af absorptionen fra mavetarm-kanalen.

MOS bliver derfor: 192 for mænd og 164 for kvinder, hvilket er acceptabelt, idet der for kemiske stoffer i forbrugerprodukter kræves en MOS på mindst 100, hvor en 10-faktor bruges til at ekstrapolere fra dyrestudier til eksponering af mennesker og en anden 10-faktor bruges til at tage højde for at visse grupper eller individer kan være langt mere følsomme end andre.

8.6.6 Konklusion på forekomst af dodecamethylpentasiloxan i imprægneringsspray

Der er rapporteret et studie med oral absorption, distribution, metabolisme og udskillelse (ADME) af polydimethylsiloxaner i rotte, hvorfra et akut no observed effect level på 600 mg/kg lgv kunne fastsættes.

Sammenholdt med værste tilfælde scenario kunne beregnes *margins of safety* (MOS) på mindst 192 for mænd og 164 for kvinder for den eneste sprayvæske, hvor dodecamethylpentasiloxan er målt. Disse sikkerhedsmarginer er acceptable.

Der er ikke fundet data, som muliggør vurdering af en eventuel mekanisk virkning af polydimethylsiloxaner på lungerne. I aerosoler bestående af polydimethylsiloxaner (med ekstremt lavt damptryk) og opløsningsmidler med forholdssvis højt damptryk vil opløsningsmidlet hurtigt fordampe - jo mindre aerosolpartiklerne er, desto hurtigere fordampning. Det betyder i praksis, at aerosoler som indåndes, hovedsaglig vil bestå af det tungtflygtige imprægneringsstof (polydimethylsiloxaner). Dette vil i koncentreret form kunne påvirke overfladespændingsforholdene i lungerne og derved medføre en forandring af lungefunktionen.

8.7 Opsaml ing på sundhedsvurdering og videnindsaml ing

8.7.1 Kemiske stoffer

Der er i dette afsnit gennemført sundhedsvurderinger for 6 stoffer, fundet enten ved de semikvantitative screeninger eller ved de kvantitative analyser af kemiske stoffer i sprayprodukter beregnet til tekstilimprægnering. Vurderinger af de sundhedsmæssige forhold er foretaget ud fra opstillede worst case-scenarier.

Vurderingerne viste, at indhold af organiske opløsningsmidler ikke i sig selv udgør et sundhedsmæssigt problem i disse sprayprodukter.

Heller ikke indholdet af en polydimethylsiloxan, der blev fundet i et enkelt sprayprodukt vil ud fra de gennemførte beregninger kunne udgøre nogen sundhedsmæssig risiko.

Baseret på målinger af koncentrationer af stoffer, der ligner en bestemt fluortelomeralkohol og sammenholdt med de få toksikologiske data, der er til rådighed for dette og lignende stoffer, blev kun fundet en meget lav

sikkerhedsmargin i forhold til det opstillede worst case-scenario. Ud fra analysedata skulle produkterne ved brug i den foreliggende form ikke i sig selv udgøre en sundhedsmæssig risiko, men for kemiske stoffer i forbrugerprodukter kræves en margin of safety (MOS) på mindst 100, hvor en 10-faktor bruges til at ekstrapolere fra dyrestudier til eksponering af mennesker og en anden 10-faktor bruges til at tage højde for at visse grupper eller individer kan være langt mere følsomme end andre. Dette krav vurderes ikke at være opfyldt for en række stoffer i flere af produkterne.

Der er for disse stoffer yderligere grunde til at råde til forsigtighed og bruge stor sikkerhedsmargin. Det gennemførte litteraturstudie af tilgængelig viden om forgiftningstilfælde forårsaget af tekstilimpregneringsvæsker viste, at langt hovedparten af alle registrerede forgiftningstilfælde netop er sket med sprayvæsker indeholdende organiske perfluoriderede polymerer.

Desuden er samme observation rapporteret af Lyngenbo et al. (2007). Denne undersøgelse er en opgørelse af de til Giftinformationscentralen fra 1991 til 2007 indrapporterede forgiftningstilfælde, der har involveret sprays til overfladebehandling af mange forskellige materialer. Af de 84 tilfælde indeholdt den overvejende del af de sprays, for hvilke forgiftningstilfælde er rapporteret, en fluorholdig forbindelse. I sammenstillingen konkluderes dog: At grunden til og mekanismen for lungesygdommene ikke er kendte, og at forebyggelse af problemet ikke er ligetil.

Endelig er problemet måske større og mere uoverskueligt end analyseresultaterne i dette projekt afslører. Der blev i forbindelse med screeningsundersøgelserne fundet højt indhold af fluor i flere produkter, end der blev analyseret fluortelomeralkohol-lignende stoffer i. Der er derfor kun redegjort for en lille del af dette fluor.

Det er imidlertid muligt, at forbrugeren kan blive eksponeret for ikke-polymeriserede fluorforbindelser i ret høje koncentrationer. Den nøjagtige identitet af stofferne kendes ikke, men hvis man antager, at de kan sammenlignes med FTOH 6:2, så kan de udgøre et væsentligt problem, som det dog ikke har været muligt at omfatte i den gennemførte sundhedsvurdering.

Der er ikke fundet data, som muliggør vurdering af en eventuel mekanisk virkning af impregneringsstoffer på lungerne. I aerosoler bestående af impregneringsstoffer, som har et ekstremt lavt damptryk, og opløsningsmidler med forholdsvis højt damptryk, vil opløsningsmidlet hurtigt fordampe - jo mindre aerosolpartiklerne er, desto hurtigere fordampning. Det betyder i praksis, at aerosoler, som indåndes, hovedsaglig vil bestå af det tungtflygtige impregneringsstof, som i koncentreret form vil kunne påvirke overfladespændingsforholdene i lungerne og derved medføre en forandring af lungefunktionen.

8.7.2 Produkter

Spraydåser må kun indeholde de driv- og opløsningsmidler, som er opført på bilaget til Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 571 af 29/11/1984 om anvendelse af driv- og opløsningsmidler i aerosolbeholdere. Det fremgår endvidere af dette bilag, at en række tilladte driv- og opløsningsmidler ikke må anvendes i kosmetiske produkter og i produkter til indendørs husholdningsbrug. Det betyder, at de ikke må forekomme i koncentrationer på mere end 1 % med mindre, at Miljøstyrelsen har givet tilladelse dertil (§8 i bekendtgørelsen).

De fleste af kortlagte sprayprodukter markedsføres principielt til indendørs brug, idet ingen af produkterne er mærket, eller det på anden måde er anført, at det kun må anvendes udendørs, fx "kun til udendørs brug". På andre produkter er anført at de skal bruges i det fri eller kun på steder med god ventilation. I brugsvejledninger anbefales ofte ventilation på behandlingsstedet.

8.7.2.1 Butylacetat i de undersøgte produkter

I bilaget til forannævnte bekendtgørelse er anført summen af butylacetater, som omfatter 1-butylacetat (n-butylacetat), 2-butylacetat og tert-butylacetat. De 2 sidstnævnte er ikke fundet i noget produkt ved semikvantitativ screening. Butylacetater må således ikke anvendes som opløsningsmidler i spraydåser til indendørs husholdningsbrug, medmindre Miljøstyrelsen har givet dispensation.

For produkterne nr. 3, 14 og 15 er indhold af butylacetat deklareret på sikkerhedsdatabladet. De indeholder henholdsvis 2, 8 og 3,9 %. På sikkerhedsdatabladet for produkt nr. 14 er indholdet af n-butylacetat deklareret til 1-5 %.

For produkterne nr. 1 og 9 er indhold af butylacetat ikke deklareret, men de indeholder henholdsvis 9,8 og 2,3 %.

For produkterne nr. 16 og 25 er indhold af butylacetat ikke deklareret. Ved analyse er der fundet henholdsvis 0,0058 og 0,0065 %. Indholdet er så lavt, at det ikke er nødvendigt deklarerere.

I forhold til reglerne i bekendtgørelse nr. 571 fra 29/11/1984 om anvendelse af driv- og opløsningsmidler i aerosolbeholdere overskrider produkter nr. 1, 3, 9, 14 og 15 således den tilladte koncentration af butylacetat i aerosoler beregnet til indendørs husholdningsbrug.

8.7.2.2 Butanon i de undersøgte produkter

I bilaget til forannævnte bekendtgørelse er butanon anført under betegnelsen methylethylketon.

Der er identificeret butanon i produkterne nr. 8 og 21 ved SPME-GC/MS analyse. Men i de kvantitative analyser af sprayprodukterne er butanon ikke fundet i mængder over detektionsgrænsen på 0,02 mg/g.

8.7.2.3 Butan-1-ol i de undersøgte produkter

I bilaget til forannævnte bekendtgørelse er anført summen af butanoler, som omfatter 1-butanol (n-butanol), 2-butanol og tert-butanol. De 2 sidstnævnte er ikke fundet i noget produkt ved semikvantitativ screening.

Der er identificeret butan-1-ol i produkterne nr. 18, 20, 25 og 26 ved SPME-GC/MS screening af samtlige produkter. Ved de kvantitative analyser blev der ikke fundet butan-1-ol i mængder over detektionsgrænsen i analyserede produkter (nr. 18, 25 og 26).

8.7.2.4 Cyclohexan i de undersøgte produkter

Cyclohexan er anført i bilaget til forannævnte bekendtgørelse.

De tre analyserede produkter, nr. 1, 3 og 8, indeholder cyclohexan i koncentrationer på henholdsvis 0,65, 0,029 og 0,60 %. Indholdet er så lavt, at det ikke er nødvendigt deklarerere.

8.7.2.5 Perfluorocetan-1-ol i de undersøgte produkter

Perfluorocetan-1-ol er ikke anført i bilaget til forannævnte bekendtgørelse, da bekendtgørelsen udelukkende omhandler driv- og opløsningsmidler.

Perfluorocetan-1-ol er ikke blevet fundet i produkterne. Derimod er der ved screening identificeret fluortelomeralkoholer, som er meget tæt beslægtet med perfluorocetan-1-ol i produkterne nr. 6, 8, 14, 21 og 25 og kvantitativt bestemt i produkterne nr. 8, 14 og 21 til henholdsvis 0,61, 0,68 og 0,33 mg/kg. Ud fra et worst case-scenario er MOS beregnet for produkt nr. 14 til 7,8 for mænd og 6,7 for kvinder, hvilket er mindre end 1/10 af den MOS på 100, som kræves for forbrugerprodukter. Tilsvarende gælder for produkterne nr. 8 og 21.

Ingen af de analyserede produkter deklarerer indholdet af fluorforbindelser, fordi der ikke er krav herom. Forbrugeren kan efterlades med et indtryk af, at selve imprægneringsstoffet er lavtkogende, hydrogenerede nafta-fraktioner.

8.7.2.6 Dodecamethylpentasiloxan i de undersøgte produkter

Dodecamethylpentasiloxan er ikke anført i bilaget til forannævnte bekendtgørelse.

Dodecamethylpentasiloxan er kun identificeret i produkt nr. 18 og bestemt kvantitativt til 0,66 g/kg. Ud fra et worst case-scenario er MOS beregnet til 192 for mænd og 164 for kvinder, hvilket er acceptabelt, idet der for kemiske stoffer i forbrugerprodukter kræves en MOS på mindst 100.

8.7.3 Betydning af anvendelse af drivgas i spraydåser

Forgiftningstilfælde ved brug af markedsførte imprægneringssprays i Tyskland, Holland og Schweiz har ikke medført alvorlige sundhedsproblemer som åndedrætsforstyrrelser eller lungeødemer, hvis aerosoltågerne ikke kan nå frem til det alveolære væv i lungerne. For at nå disse dele af lungerne (respirabel) skal dråbestørrelsen være mindre end ca. 4 µm. Denne dråbestørrelse opnås let, når produktet påføres under anvendelse af en drivgas og en tilsvarende lille dyse i sprayhovedet; som vist i denne undersøgelse. Når de samme væsker anvendes under brug af en pumpemekanisme, bliver dråberne ikke mindre end ca. 100 µm og kan derfor ikke nå frem til alveolerne. En ny undersøgelse viser, at de registrerede forgiftningstilfælde i Danmark tilsyneladende alle har omfattet produkter med drivgas (se Bilag 1).

Det er påvist i nærværende projekt, at forbrugeren kan eksponeres for høje lokale koncentrationer af aerosoltåger med respirable aerosoler. I forbindelse med anvendelse af tekstilimprægneringsmidler kan der dannes betydelige koncentrationer af fine (<1 µm) og ultrafine aerosoler (nanoaerosoler) (<100 nm), som må anses at være 100 % respirable.

Den toksikologiske betydning af indånding af nanoaerosoler er endnu ikke kendt. Den eksisterende viden på området kan ikke dokumentere, at små aerosoler i sig selv er skadelige. Aerosolerne kan være bærere af (re)aktive kemiske stoffer, fx fluorcarbon-monomerer, men betydningen heraf er heller ikke kendt, da de kemiske strukturer af de (re)aktive stoffer ikke kendes og ikke har kunnet fastlægges ud fra de gennemførte kemiske analyser.

Forgiftningstilfælde i Tyskland med påstået nano-aerosolholdige sprayvæsker er blevet diskuteret af række af Tysklands førende eksperter (BfR, 2006 a). De kunne ikke opnå konsensus om en endelig toksikologisk vurdering af

lungepåvirkningerne. Eksperterne påpegede, at klassiske toksikologiske vurderinger af de enkelte indholdsstoffer i et produkt ikke er tilstrækkelige, når produktet sprayes ved hjælp af et drivgas. Fysiske karakteristika, fx aerosolens størrelse er en bestemmende faktor for om og hvilken toksisk effekt, der vil kunne opstå i luftvejene. Man kunne derfor ikke se bort fra den mulighed, at de observerede toksiske effekter kan være opstået alene som resultat af aerosolanvendelsen, dvs. ikke en effekt af indånding af nanoaerosoler.

Eksperterne var enige om, at sundhedseffekter af sprayprodukter med drivgas kun kan bestemmes ved hjælp af en teststrategi, der efterligner de faktiske anvendelsesforhold indendørs. Toksiske virkninger ses kun, når selve produktet, det vil sige hele blandingen af stoffer i forbrugerproduktet, indåndes som en fin aerosol med den tilsvarende lille dråbestørrelse. Dette gælder både for produkter med og uden nanoaerosoler.

Som nævnt er den toksikologiske betydning af indånding af nanoaerosoler endnu ikke kendt. Der foregår adskillige internationale forskningsaktiviteter vedrørende nanoaerosolers toksikologi, som i løbet af nogle år forhåbentlig kan kaste mere lys over denne problemstilling.

8.7.4 Forslag til yderligere undersøgelser

For at kunne foretage en mere komplet sundhedsvurdering og afklare årsagerne til de sygdomstilfælde, der har været observeret i Danmark og i udlandet, er det nødvendigt med:

1. Et bedre eksperimentelt grundlag for beskrivelse af toksiciteten af fluorcarbon-forbindelser.
2. En forståelse af om toksiciteten af stoffer på aerosolform, herunder fluorcarbon-forbindelser stiger yderligere, når aerosolstørrelsen i aerosoltågerne aftager til nanostørrelser ($< 0,1 \mu\text{m}$).
3. Udvikling af helt nye analysemetoder, der tager højde for reaktiviteten af de komponenter, der ønskes analyseret.

8.7.5 Gode råd til forbrugerne ved anvendelse af spray til tekstilimpregnering

- Brug så vidt muligt tekstilimpregneringsspray udendørs. Undgå at stå i vindretningen.
- Hvis produktet skal anvendes indendørs, er det vigtigt at sørge for god ventilation i lokalet både under og efter brug.
- Brug kun små mængder indendørs.
- Spray i en kort periode og undgå at indånde aerosoltåger.
- Hold spraydåsen så langt fra ansigtet som muligt.
- Læs eventuelle anvendelsesinstruktioner på produktet og følg disse grundigt.
- Brug maksimalt den mængde der anvises på produktet.
- Brug pumpespray frem for spray med drivgas.
- Anvend ikke sprayprodukter, når der er børn i nærheden.
- Lad ikke børn anvende sprayprodukter.
- Anvend eventuelt støvfiltermaske og plasthandsker for at reducere indånding og hudkontakt.

9 Referenceliste

- Arbejdstilsynet. AT-Vejledning C.O.1 "Grænseværdier for stoffer og materialer". <http://www.at.dk/graphics/at/04-Regler/05-At-vejledninger/C-vejledninger/C-0-1-Graensevaerdilisten/C-0-1-Graensevaerdilisten-2007.pdf> 2007.
- BfR (2006b) - Nano particles were not the cause of health problems triggered by sealing sprays! Press release 12/2006. 1-2. 26-5-2006. Berlin, Germany, Federal Institute for Risk Assessment. Lukassowitz, I.
- BfR (2006a) - Cause of intoxication with nano spray not yet fully elucidated, Press release 10/2006. 1-2. 12-4-2006. Berlin, Germany, Federal Institute for Risk Assessment. Lukassowitz, I.
- Bonte F, Rudolphus A, Tan KY, Aerts JGJV. Ernstige respiratoire verschijnselen na het gebruik van impregneersprays. Ned Tijdschr Geneeskd. 2003;147(24):1185-8.
- Burkardt KK, Britt A, Petrini G, O'Donnell S, Donovan W. Pulmonary toxicity following exposure to an aerosolized leather protector. *Clinical Toxicology*. 1996;34(1):21.
- ChemIDPlus Lite database. National Library of Medicine.. <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus> 2007.
- ECB. European Chemical Bureau. European Union Risk Assessment Report, Phenol, CAS No. 108-95-2, 203-632-7. http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/phenolreport060.pdf. Publication Office; Publications.eu.int: European Commission Directorate General Joint Research Centre; 2007.
- ECB. European Chemicals Information System. ECB, JRC, EEC, Ispra, Italy [updated 2007]. Available from: <http://ecb.jrc.it/esis/>.
- ECB. European Chemical Bureau. European Union Risk Assessment Report:Cyclohexan, CAS no.110-82-7, EINECS No. 203-806-2. http://ecb.jrc.it/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/cyclohexanereport031.pdf European Commission Directorate General Joint Research Centre; 2004. (41).
- European Commission, 2006. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/da/oj/2007/l_136/l_13620070529da00030280.pdf

- European Commission. Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC (part 1). 1-311. 2003. European Commission, Joint Research Centre.
- Fasano WJ, Carpenter SC, Gannon SA, Snow TA, Stadler JC, Kennedy GL, et al. Absorption, distribution, metabolism, and elimination of 8-2 fluorotelomer alcohol in the rat. *Toxicol Sci.* 2006;91 (HSDB, 2007):341-55.
- Fisher AA. Contact Dermatitis. 3 ed. Philadelphia, Pa. 1986.
- Gregersen PA, Klixbüll U, Skanning PG, et al. Outbreak of respiratory distress after exposure to textile proofing spray with fluoropolymer - effective toxicovigilance through a poison center. [Abstract]. *Clinical Toxicology.* 2006;44:569.
- Herzke D, Schlabach M, Mariussen E, Uggerud H, Heimstad E. A literature survey on selected chemical compounds - Literature survey of polyfluorinated organic compounds, phosphor containing flame retardants, 3-nitrobenzanthrone, organic tin compounds, platinum and silver. <http://www.sft.no/publikasjoner/2238/ta2238.pdf> Sft - Nilu; 2007.
- HSDB. National Library of Medicine U. Hazardous Substance Data Bank . <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB> Bethesda, Maryland; 2007.
- Hubbs AF, Castranova V, Ma JY, Frazer DG, Siegel PD, Ducatman BS, et al. Acute lung injury induced by a commercial leather conditioner. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1997;143(1):37-46.
- IPCS. Methyl Ethyl Ketone (Environmental Health Criteria 143, 1992).IPCS Inchem; 1992. (Environmental Health Criteria; vol. 143).
- IPCS. Butanols - four isomers (ehc, 1987).IPCS Inchem; 1987. (Environmental Health Criteria; vol. 65).
- Ishibashi H, Ishida N, Matsuoka M, Tominaga N, Arizono K. Estrogenic effects of fluorotelomer alcohols for human estrogen receptor isoforms alpha and beta in vitro. *Biol Pharm Bull.* 2007;30(IPCS, 1992):1358-9.
- Jacobsen P, Klixbüll U, Jensen K. [Lung damage after use of conditioner sprays for leather and textiles]. *Ugeskrift for Læger.* 1999;161(26):4030-1.
- Jinn Y, Akizuki N, Ohkouchi M, Inase N, Ichioka M, Marumo F. Acute lung injury after inhalation of water-proofing spray while smoking a cigarette. *Respiration.* 1998;65(6):486-8.
- Kobayashi K, Tachikawa S, Horiguchi T, et al. [A couple suffering acute respiratory illness due to waterproofing spray exposure]. [Abstract]. *Nihon Kokyuki Gakkai Zasshi.* 2006;44:(9)647-52.
- Kulig K, Brent J, Phillips S, Messenger T, Hoffmann RE, Burkhart K, Tavis DR, and Miller GB. Severe acute respiratory illness linked to use of shoe sprays - Colorado, November 1993. *Morbidity and Mortality Weekly*

- Report (MMWR) 42(46), 885-887. 26-11-1993. Washington, DC, Centers for Disease Control and Prevention.
- Laliberté M, Sanfacon G, Blais R. Acute pulmonary toxicity linked to use of a leather protector. *Annals of Emergency Medicine*. 1995;25(6).
- Lazor-Blanchet C, Rusca S, Vernez D, Berry R, Albrecht E, Droz PO, et al. Acute pulmonary toxicity following occupational exposure to a floor stain protector in the building industry in Switzerland. *Int Arch Occup Environ Health*. 2004;77(4):244-8.
- Miljøstyrelsen. Bekendtgørelse om anvendelse af driv- og opløsningsmidler i aerosolbeholdere. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 571 af 29. november 1984. Danmark.
- Miljøstyrelsen, 2002. Bekendtgørelse nr. 329 af 16/05/2002 om klassificering, emballering, mærkning, salg og opbevaring af kemiske stoffer og produkter.
<https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=12387&exp=1>
- Miljøstyrelsen, 2007. bekendtgørelsen nr. 923 af 28. september 2005 om Listen over farlige stoffer. Online adgang til søgning i listen på:
<http://www.mst.dk/Kemikalier/Stoffister+og+databaser/Listen+over+farlige+stoffer/Søgning+i+farlige+stoffer.htm>
- Smilkstein MJ, Burton BT, Keene W, Barnett M, Hedberg K, Flemin D, and Jacobson CM. Acute respiratory illness linked to use of aerosol leather conditioner -- Oregon, December 1992. *Morbidity and Mortality Weekly Report (MMWR)* 41(52), 965-967. 8-1-1993. Atlanta, GA, Centers for Disease Control and Prevention.
- Tagawa A, Ikehara K, Tsuburai T, et al. [Acute lung injury caused by inhalation of waterproofing spray]. [Abstract]. *Nihon Kokyuki Gakkai Zasshi*. 2003;41:(2)123-6.
- Tanino M, Kamishima K, Miyamoto H, et al. [Acute respiratory failure caused by inhalation of waterproofing spray fumes]. [Abstract]. *Nihon Kokyuki Gakkai Zasshi*. 1999;37:(12)983-6.
- Tashiro K, Matsumoto Y, Nishizuka K, Shibata K, Yamamoto K, Yamashita M, et al. Mechanism of acute lung injury caused by inhalation of fabric protector and the effect of surfactant replacement. *Intensive Care Med*. 1998;24(1):55-60.
- Testud F, Gabrielle L, Paquin ML, Descotes J. Alvéolite aiguë après utilisation d'un aérosol imperméabilisant: à propos de deux observations [Acute alveolitis after using a waterproofing aerosol: apropos of 2 cases]. *Rev Med Interne*. 1998;19(4):262-4.
- Thibaut G, Wylomanski JL, Laroche D. [Pulmonary intoxication by accidental inhalation of a household aerosol water repellent]. *Toxicol Eur Res*. 1983;5(2):81-4.
- TOXNET. Pharmacokinetic profile of dodecamethylpentylsiloxane in rats following oral administration, with cover letter dated 4/20/94. EPA/OTS;

Doc #86940001447. TOXNET EPA OTC; 1984. Available from:
<http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~rM7x5s:2>.

Vernez D, Bruzzi R, Kupferschmidt H, De-Batz A, Droz P, Lazor R. Acute respiratory syndrome after inhalation of waterproofing sprays: A posteriori exposure-response assessment in 102 cases. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 2006;3:250-61.

Yamashita M, Tanaka J. Pulmonary collapse and pneumonia due to inhalation of a waterproofing aerosol in female CD-1 mice. *Clinical Toxicology*. 1995;33(6):631-7.

Yamashita M, Yamashita M, Tanaka J, Hirai H, Suzuki M, Kajigaya H. Toxicity of waterproofing spray is influenced by the mist particle size. *Vet Hum Toxicol*. 1997;39(6):332-4.

Bilag 1. Rapport fra Giftcentralen

Lung injuries from proofing sprays

Ole Lyngenbo, John Bang, Peter Jacobsen
Bispebjerg Hospital, Clinic for Occupational and Environmental Medicine
and Danish Poison Information Centre.

Summary

Sprays for proofing of textile, ceramics and other surfaces can involve respiratory disease, ranging from slight irritation to diffuse pulmonary involvement with infiltrates on x-ray and reduced oxygenation. General malaises, non-specific symptoms from the central nervous system and gastro-intestinal tract are other common features.

84 cases were identified retrospectively through the Danish Poison Centres databases from the period January 1. 1991 till May 31. 2007. Analyses were largely descriptive and included frequencies, time trends and association between product types and severity.

Respiratory effect was present in most patients (92%). The majority of these also had general symptoms including fever, general malaise, gastrointestinal upset and symptoms from the central nervous system. In a large proportion of the patients symptoms did not start until some time after cessation of exposure, typically minutes up to one hour.

Reduced oxygen saturation was present in 19 out of 47 cases with available data. Pulmonary changes on x-ray were reported in 13 of 30 patients. The severity was estimated as moderate/severe for 58% of the cases, mild for 37% and as no poisoning for 4%. One case could not be classified. Severity was significantly associated with spraying of furniture ($p=0,001$). Follow up through hospital records was successful for 33 patients (39%), of these 20 were graded with moderate/severe and 13 with mild poisoning.

Conclusions: Aerosol sprays for surface coating have a potential for causing lung disease including severe morbidity. The cause and mechanism of this effect is not known and prevention of the problem is not straightforward. Future analytical and experimental studies should both consider the chemical composition and aerosol properties.

Introduction

Recommended use of ordinary consumer product does rarely cause serious harm. One exception is sprays for proofing of textile, ceramics and other surfaces, which for some decades regularly have been involved in

outbreaks of acute pulmonary illness (1,2,3,4). Both small series and outbreaks with more than 100 victims associated to a single product have been reported (4,5,6). From Denmark information on 3 outbreaks with limited numbers of victims have been published (2,7,8).

Respiratory disease, ranging from slight irritation to diffuse pulmonary involvement with infiltrates on x-ray and reduced oxygenation has been the most common manifestation. General malaises, non-specific symptoms from the central nervous system and gastro-intestinal tract are other common features. Two cases with fatal course due to complicated respiratory illness have been reported (9,10).

Fluorocarbon polymers, silicone compounds, solvents and other components have been suggested to cause the pulmonary effect (7,11,12,13,14). However, none of these components have been present in all instances and usually the sprays do not induce harm. Thus, the cause and mechanisms of the diseases remains unknown and its also unknown why small changes in the composition of a product may change the associated risk (7,11).

The latest Danish outbreak involved 16 cases associated to use of a product based on Fluoroacrylates and Cyclosiloxanes as active ingredients. The product had been sold for several years without apparent problems, and chemical analyses detected dodecyl acrylate (CAS: 2156-97-0) in high concentration. A component that could not be demonstrated in previous production series but on the other hand not has a strong potential for respiratory toxicity.

In order to obtain more information on the risks associated with proofing products the Danish EPA has initiated of studies on chemical composition and toxicology of the products and of disease associated with them. The present study represents the clinical epidemiology of pulmonary injuries associated with the use of proofing agents sold on the Danish market. It is based on data from the Danish Poisons Information Centre, which has poisoning surveillance as one of its aims.

Methods and data

Cases were identified retrospectively through the Danish Poison Centres databases from the period January 1. 1991 till May 31. 2007. After case identification the original records were retrieved and information was extracted from these. Additional information on clinical course and outcome of the poisoning was obtained through hospital discharge records when possible.

For the last five months in 2005 and the first five months in 2007 the retrospective case identification was substituted by active surveillance and expanded data collection through the poison centres ongoing activities. The background for this was an outbreak of lung injuries associated with aerosol sprays in 2005 and an effort to get better data for the present study.

Cases were defined as individuals presented to the poison centre with acute exposure to a product for surface proofing in an aerosol spray. The databases were searched with phrases expected to identify this kind of products and substrings of the phrases in order to catch different spelling. Additional searches were performed using commercial names of identified brands and also using substrings of these names.

Information on product, exposure, demographic characteristics and clinical condition of the patient was extracted from the original record. Exposure was assessed using several parameters: Volume, number of containers used for proofing, object sprayed, time spraying, indoor/outdoor and ventilation.

However, this information had not been systematically collected, why an additional and simple exposure measure was constructed. In this exposure was classified as small when the treated object was small like shoes and when larger objects had been treated for short time (< 2 minutes) in good ventilation. All other exposures were classified as moderate/large or unknown.

The severity was classified as no poisoning when there was no indication of an effect, mild when symptoms were expected to disappear without treatment and moderate/severe when treatment was judged necessary. The basis for this classification was the original assessment and available

clinical and Para clinical data. When follow up in hospital records with facts about the actual course was available, outcome was classified in the same groups.

Analyses were largely descriptive and included frequencies, time trends and association between product types and severity. As statistical test chi square test was applied with a 5% level for statistical significance.

Results

The search identified 126 potential cases. After exclusion of 42 cases with exposure to products not fulfilling the definition and cases that only had eye exposure, 84 cases remained for analyses.

Characteristics of the cases are shown in table 1. The majority were middle aged and young adults who had been exposed by their own spraying at home. Only one case had been exposed during professional work. Two puppets – the only non-human exposures - 4 children below 10 years and one adult had been exposed from other peoples work (passive exposure). All cases were accidentally exposed, i.e. not by sniffing or other intended exposures.

Table 1. Main attributes of 84 cases with accidental poisoning from proofing sprays. Number of cases with available data in ()

Characteristic	Statistics
Mean age \pm SD (77)	34,6 \pm 14,0 years
Male sex (81)	51%
Animal exposure (81)	2,5%
Brand name known (64)	76%
Ingredients known (42)	50%
Indoor exposure (57)	93%
Limited exposure (60)	18,3%

Information on the intended use of the products was available for 78 cases. Sprays for furniture proofing were by far most prevalent, table 2. Of these products 9 were meant for leather, 37 for textile surfaces and 7 were unclassifiable in this respect. Some information on composition was available for half of the products. Fluorinated carbon compounds were the

most common active ingredients, but also silicone compounds and in some products both ingredients were used.

Table 2. Intended use of proofing sprays involved in accidental poisoning.

Purpose	Number
Furniture proofing	54
Clothes	9
Shoes	4
Ceramic surfaces	4
Carpet	2
Tent	2
Riding equipment	1
Car seat	1
Sealing foundation for paint	1
Unknown	6

Brand names were available for 64 products. Three brands for furniture proofing included 47 of these products, appendix 1.

The available information on quantitative exposure is presented in, table 3. Only for type of object and indoor/outdoor exposure was information available in more than 50% of cases.

Table 3. Information on quantitative exposure to proofing sprays.

Variable	Information	Missing data
Volume	75 – 2200 ml	77%
Number of cans	0,33 – 5,5	73%
Time spraying	2-120 min	71%
Indoor/outdoor	53/4	32%
Ventilation present/absent	15/17	62%
Object size	93%	7%

Following the constructed measure exposure was small for 10 cases, typically for proofing of shoes and clothes and moderate for 50 cases. Data were insufficient for a realistic exposure assessment for 24 cases.

Clinical effects

The clinical information is summarized in table 4. Respiratory effect was present in most patients (92%). The majority of these also had general symptoms including fever, general malaise, gastrointestinal upset and symptoms from the central nervous system. In a large proportion of the patients symptoms did not start until some time after cessation of exposure, typically minutes up to one hour.

Reduced oxygen saturation was present in 19 out of 47 cases with available data. Pulmonary changes on x-ray were reported in 13 of 30 patients, table 4.

Table 4. Clinical data on 84 cases accidentally exposed to proofing sprays.

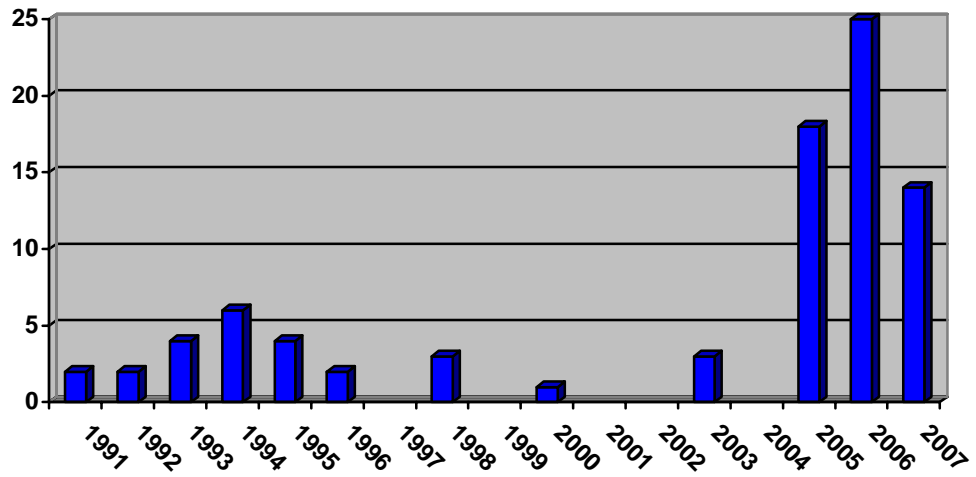
Parameter	Number of cases	Percent
Airway effects only (N=84)	27	32%
Airways + general (N=84)	50	60%
General effects only (N=84)	3	4%
No symptoms (N=84)	3	4%
Latency till effects (N=49)	31	63%
Reduced oxygenation (N=47)	19	40%
Pulmonary infiltrates (N=30)	13	43,4%

The severity was estimated as moderate/severe for 58% of the cases, mild for 37% and as no poisoning for 4%. One case could not be classified. Severity was significantly associated with spraying of furniture ($p=0,001$). Follow up through hospital records was successful for 33 patients (39%), of these 20 were graded with moderate/severe and 13 with mild poisoning.

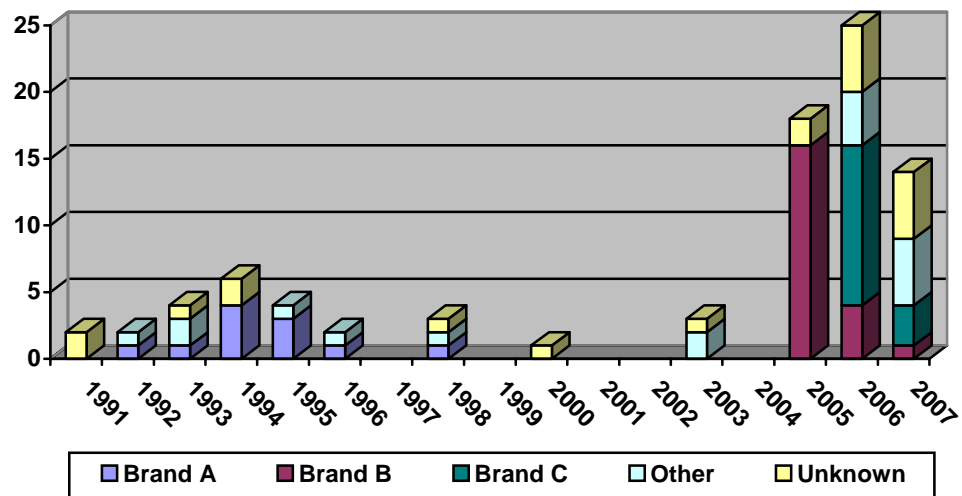
Time trends

Figure 1 shows a non-regular distribution over the period with clustering in 2005 – 2007. A smaller cluster around 1995 is also indicated. Figure 2 shows that the clusters largely are explained by cases associated with 3 brands. Also the group of other and unknown brands seems to increase in 2006 and 2007.

**Figure 1. Time trend for poisoning with proofing sprays:
Jan 1991 - May 2007. (Note: Only 5 months in 2007)**



**Figure 2. Time trend for poisoning with proofing sprays, distributed
on brand and year: Jan. 1991- May 2007.**



Discussion

The present study demonstrates that a wide range of spray products for surface proofing can cause lung injury and other health effects with ordinary use. Products for furniture dominate but this may have several interpretations: A greater exposure when treating such object or differences in chemical composition or physical properties of the products.

A toxicological interpretation is not possible with the lacking information on composition of the majority of products. A Fluorinated compound as active ingredient was present in most products for which information was available, but also products based on silicones alone was implicated.

Several different changes in chemical composition of spray products have increased the associated risk (7,11,12,13,14). This could be interpreted in favour of a significant role for the products physical (aerosol) properties; interaction between chemical and physical properties of the sprays might be responsible for the increased risk.

The epidemiological characteristic of outbreaks was confirmed in this study ranging more than 16 years. Three different brands for furniture proofing were responsible for 45 of sixty-four cases for which the brand name was known. One of the brands was associated with a small increase in incidence in the mid nineties. The two other brands were involved in an outbreak that started abruptly in 2005 and seems still to be going on.

The outbreaks are related to sprays for furniture. However there may be a general increase in pulmonary injuries from sprays since 14 of twenty-four cases associated with product for other use than furniture proofing occurred within 2006 and 2007. Four cases caused by products for ceramic surfaces occurred in 2007.

The total number of inquires per year to the Danish Poison Centre has increased through the period under study from approximately 1500 in the early 1990ies to a little more than 2500 in 2005. In 2006 the number doubled by the change of the centre from a doctors only to a centre open to the general public in mid August 2006.

However adjusting for increase in contacts will not smooth the outbreaks out, especially not if particular brands are considered. The relative severity of the cases and their close association to the use of a consumer product makes contact to the poison centre likely both from the public and from physicians. Thus we find it reasonable to believe that the variations in poison centre cases represents true variations in incidence.

Although the occurrence in outbreaks indicates a significant role for the product as such other factors might also influence the incidence. For instance increase in use of the products or change in the purposes for which they are used. We have no information about these parameters, but statistics on sale of the products and information about recommended or suggested use from producers and dealers might help.

In this study more than one fifth of all cases had reduced oxygen saturation and one in six had pulmonary infiltrates or other changes on x-ray. Although the majority of cases only had a moderate or less severe course this indicates potential for more severe diseases in concordance with reports of ARDS and even deaths from other countries (14,15,16).

If prevention measures are not succeeded in short time, a shift to alternative forms of administration (others than spraying) must be considered and discussed. The non-professional use of aerosol sprays for surface coating of furniture must - because of the risk for severe lung disease - be avoided.

Conclusions

- Aerosol sprays for surface coating have a potential for causing lung disease including severe morbidity.
- The cause and mechanism of this effect is not known and prevention of the problem is not straightforward.
- Future analytical and experimental studies should both consider the chemical composition and aerosol properties.

References

1. Müller-Esch G, Brunk E, Djonlagic H, Hoffman J, Wiesmann K-J. Inhalationsintoxikation durch Lederimprägnationsmittel. *DMW* 1982; 107: 692-5.
2. Jacobsen P, Klixbüll U, Jensen K. Lungeskade efter anvendelse af spraymidler til imprægnering. *Ugeskr Læger* 1999; 161: 4030-1.
3. Wallace GMF, Brown PH. Horse rug lung: toxic pneumonitis due to fluorocarbon inhalation. *Occup Environ Med* 2005; 62: 414-16.
4. Vernez D, Bruzzi R, Kupferschmidt H, De-Batz A, Droz P, Lazor R. Acute respiratory syndrome after inhalation of waterproofing sprays: A posteriori exposure-response assessment in 102 cases. *J Occup Environ Hyg.* 2006; 3: 250-61.
5. Centres for Disease Control. Brief report: Respiratory illness associated with boot sealant products. Five states 2005-2006. *MMWR* 2006; 55: 488-90.
6. Ebbecke M, Schaper A, Kotseronis N, Desel H. Toxicovigilance of German poisons Centers. An epidemic of serious intoxications caused by new sealing sprays based on Nanotechnology. *Clin Toxicol* 2007; 45: 337-8 (abstract).
7. Gregersen P, Jensen MS, Klixbüll U, Jacobsen P. Respiratory illness after exposure to a textile-proofing agent – toxicovigilance through a poison centre (abstract 279, Eapcct congress, Prague 2006).
8. Christensen KJS, Olsen JE, Fogh A. Akut forgiftning forårsaget af indånding af spray-middel anvendt til imprægnering. *Ugeskr Læger* 1984; 146: 274-5.
9. Testud F. Toxicité des imperméabilisants pour le cuir et les tissus. *Vigitox* 2004; 24:1-2. <http://www.centres-antipoison.net/lyon/index.html>.
10. Tizzard Z, Edwards J. Acute respiratory effects following use of waterproofing sprays: Some UK experience. *Thorax* (online) <http://thorax.bmj.com/cgi/eletters/59/6/541-a>.
11. Groot R de, Vries I de, Meulenbelt J. Sudden increase of acute respiratory illness after using a spray product to waterproof clothing and shoes. (Abstract 45, Eapcct congress Strasbourg 2004).
12. Woo OF, Healey KM. Chest pain and hypoxemia from inhalation of a trichloroethane aerosol product. *J Toxicol Clin Toxicol* 1983; 20: 333-41.

13. Yamashita M, Yamashita M, Tanaka J, Hirai H Suzuki M, Kajigaya H. Toxicity of waterproofing spray is influenced by the mist particle size. *Vet Hum Toxicol* 1997; 39: 332-4.
14. Laliberté M, Sanfacon G, Blais R. Acute pulmonary toxicity linked to use of a leather protector. *Ann Emerg Med* 1995; 25: 841-4.