



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

# PAH'er i produkter til børn

Pia Lassen, Leif Hoffmann og Marianne Thomsen  
Danmarks Miljøundersøgelser  
Aarhus Universitet, Roskilde

Kortlægning af kemiske stoffer  
i forbrugerprodukter Nr. 114 2011

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	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSION	7
1 INDLEDNING	9
2 LITTERATURSTUDIE AF PAHER I PRODUKTER	11
2.1 PAHER INKLUDERET I UNDERSØGELSEN	11
2.2 OPRINDELSE OG KILDER TIL PAHER	12
2.3 KILDER TIL PAHER I GUMMI- OG PLASTMATERIALER	13
<b>2.3.1 Naturgummi og syntetisk gummi</b>	<b>13</b>
<b>2.3.2 Polyvinylchlorid - PVC</b>	<b>15</b>
<b>2.3.3 Funktionelle olier som additiver</b>	<b>15</b>
<b>2.3.4 Carbon black</b>	<b>16</b>
2.4 ALTERNATIVE MATERIALER MED LAVT ELLER INTET INDHOLD AF PAHER	18
<b>2.4.1 Blødgørings- og procesolier med lavt PAH indhold</b>	<b>18</b>
<b>2.4.2 Carbon black med lavt indhold af PAHer</b>	<b>18</b>
<b>2.4.3 Alternative materialer som ikke indeholder blødgørings- og procesolier</b>	<b>18</b>
2.5 PAH I SPECIFIKKE FORBRUGERPRODUKTER	19
<b>2.5.1 Undersøgelse af PAHer i produkter</b>	<b>19</b>
2.6 REGULERING AF PAHER I FORBRUGERPRODUKTER	22
<b>2.6.1 EU's kemikaliregulering REACH</b>	<b>22</b>
<b>2.6.2 Legetøjsdirektivet</b>	<b>22</b>
<b>2.6.3 Miljømærkning</b>	<b>23</b>
<b>2.6.4 Forslag til regulering fra Tyskland</b>	<b>25</b>
2.7 UDVÆLGELSE AF PRODUKTER TIL ANALYSE	25
3 ANALYSERESULTATER	29
3.1 PROCEDURER FOR UDVÆLGELSE SAMT KØB AF DE SPECIFIKKE PRODUKTER	29
3.2 ANALYSEMETODE, SCREENINGSMETODE	30
<b>3.2.1 Deludtagning af prøver</b>	<b>30</b>
<b>3.2.2 Ekstraktionsmetode</b>	<b>31</b>
<b>3.2.3 Kvalitetssikring</b>	<b>31</b>
3.3 ANALYSERESULTATER	32
<b>3.3.1 Bemærkninger til den analytiske metode</b>	<b>32</b>
<b>3.3.2 Analyseresultater fra undersøgelsen</b>	<b>32</b>
<b>3.3.3 Sammenligning med andre undersøgelser</b>	<b>34</b>
<b>3.3.4 Sammenligning af resultaterne med reguleringer</b>	<b>35</b>
4 KONKLUSION	37
REFERENCER	39
Bilag A	43



# Forord

Miljøstyrelsen har iværksat dette projekt, som har til formål at undersøge i hvilket omfang polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAHer) er forekommende i legetøj og børneprodukter på det danske marked. Projektet er iværksat på baggrund af et tysk studie, som har fundet høje koncentrationer af PAHer i legetøj og andre børneprodukter. Projektet omfatter et litteraturstudie og en kemisk screening af udvalgte produkter indenfor nævnte kategori.

Projektet er udført af Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) ved Aarhus Universitet af Leif Hoffmann, Marianne Thomsen, Charlotte Dahl Schjødt og Pia Lassen som projektleder.

Projektet er udført for Miljøstyrelsen (MST).

Kontaktperson hos Miljøstyrelsen er Shima Dobel.



# Sammenfatning og konklusion

Polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAHer) er blevet påvist i forbrugerprodukter i en række tyske undersøgelser; heriblandt legetøj og børneprodukter. Resultaterne viste også at disse produkter generelt var produceret af rågummi, syntetisk gummi og plast.

Kendte kilder til PAHer i forbrugerprodukter er blødgørings- og procesolier (extender oils) og carbon black. Disse additiver er bedst kendt i produktionen af dæk, hvilket er velbeskrevet i faglitteraturen. Der findes ingen optegnelser i litteraturen, der beskriver funktionaliteten af disse additiver i andre forbrugerprodukter, men det må forventes, at deres funktion og formål mere eller mindre er den samme som for dæk. Ydermere findes der ingen tilgængelig information om anvendelsen i form af beskrivelse af mængder og typer af blødgørings- og procesolier og carbon black i legetøj og børneprodukter. Denne form for information er ikke påkrævet i den eksisterende lovgivning. Det har derfor ikke været muligt at estimere indholdet af PAHer i legetøj og børneprodukter ud fra brugen af forskellige typer og mængder af blødgørings- og procesolier i produktionen af disse produkter.

Viden om indholdet af PAHer i legetøj og børneprodukter er forholdsvis begrænset i Europa. Imidlertid har BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) i Tyskland gennemført flere større undersøgelser af PAHer i forbrugerprodukter og legetøj, som har vist en udbredt forekomst af PAHer.

På nuværende tidspunkt findes der ingen specifik regulering, som omhandler PAHer i legetøj og børneprodukter, men EU's Legetøjsdirektiv (48/2009/EC) regulerer indholdet af kemikalier i legetøj generelt. I EU's kemikalielovgivning REACH (**R**egistration, **E**valuation, **A**uthorisation and **R**estriction of **C**hemical substances) forordning Nr. 1907/2006 stilles der krav til indholdet af PAHer i de blødgørings- og procesolier, som tilsættes den gummi, der benyttes i produktionen af dæk. Indholdet af benzo(a)pyren i olien må ikke overstige 1 mg/kg og indholdet af den samlede sum af de otte PAHer, må ikke overstige 10 mg/kg olie.

I alt 20 stykker legetøj og børneprodukter er blevet analyseret i nærværende projekt. Da dette er et screeningprojekt gives resultaterne i form af koncentrationsintervaller. Den anvendte analytiske metode tog udgangspunkt i en tysk standard for analyse af PAHer i forbrugerprodukter. Metoden blev yderligere optimeret for dels at opnå lavere detektionsgrænse sammenlignet med de tyske undersøgelser og dels opnå en usikkerhed på måleværdierne som var meget lav sammenlignet koncentrationsintervallerne. Resultaterne viser, at der blev fundet PAHer i samtlige analyserede prøver. Det kan derfor konkluderes, at tilstedeværelse af PAHer er udbredt i legetøj og børneprodukter på det danske marked.

Det er sandsynligt, at den lavere detektionsgrænse i dette studie har medført, at antallet af prøver med påviselige PAH koncentrationer er højere sammenlignet med de tyske undersøgelser. Resultaterne viser også, at det primært er PAHer af lav molekyl størrelse (i forhold til benzo(a)pyren), som blev fundet. Dette tyder på, at der hovedsagligt anvendes lette mineralolier i



materialer, som anvendes i produktionen af legetøj og børneprodukter. Generelt set kan man sige, at PAHer toksicitet forøges med stigende molekyle størrelse.

Prøverne indeholdte for 55 % vedkommende <1 mg/kg ud fra summen af 16 EPA PAHer, mens 40 % indeholdt 1-10 mg/kg og 5 % (én prøve) indeholdt 100-1000 mg/kg. Tilsvarende var 90 % af prøverne under 1 mg/kg ud fra summen af 8 REACH PAHer og 5 % henholdsvis på 1-10 mg/kg og 10-100 mg/kg. Benzo(a)pyren var under detektionsgrænsen i 75 % af prøverne.

To af produkterne var produceret i EU. Det ene af disse to produkter havde et koncentrationsniveau på 10-100 mg/kg, mens det andet produkt havde et koncentrationsniveau på <1 mg/kg. Dette betyder, ud fra nærværende screeningsundersøgelse, at europæisk produceret legetøj og børneprodukter kan indeholde målbare PAH koncentrationer på niveau med produkter med asiatisk oprindelse.

Studiet inkluderede også to babyprodukter; begge med koncentrationsniveauer på <1 mg/kg. For produkter med en forventelig høj hudkontakt, indeholdt fire produkter PAH koncentrationer på mellem 1-10 mg/kg, mens 4 lå under 1 mg/kg.

Kun et legetøjsprodukt overskred de grænser, der findes for bildæk i REACH. Det drejer sig om et dæk fra en cykel som pga. dens størrelse ikke var henhørende under EU's legetøjsdirektiv nr. 2009/48/EC. Hvis man antager at cykeldækket har et indhold af blødgørings- og procesolier på 40 % olie, så er summen af de otte PAHer i den anvendte olie 17 gange højere end REACH tillader. Ved samme antagelse for indhold af blødgørings- og procesolie i cykeldækket ligger koncentrationen af Benzo(a)pyren ni gange højere end tilladt for bildæk. Cykeldækket er dog ikke omfattet af grænserne for bildæk i REACH.

De tyske myndigheder har foreslået en grænseværdi på de otte PAHer, der er angivet i REACH, på 0,2 mg/kg i forbrugerprodukter for den enkelte PAH. Hvis den foreslåede grænseværdi sammenlignes med resultaterne i dette studie, ville to produkter overskride grænseværdien. I dæk fra en børncykel overskrides den foreslåede grænseværdi for alle otte PAHer, mens grænseværdien i håndtag fra et løbehjul overskrides for benzo(e)pyren.

På baggrund af denne undersøgelse kan det konkluderes, at PAHer er almindeligt forekommende i legetøj og børneprodukter på det danske marked. Med undtagelse af to produkter, viser samtlige undersøgte produkter et PAH-indhold, som ligger under den grænseværdi, der er foreslået af de tyske myndigheder.

# 1 Indledning

En rapport udgivet af det Føderale Institut for Risikovurderinger, BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) i 2009 konkluderer, at børn ikke er tilstrækkelig beskyttede i det nye EU Legetøjsdirektiv nr. 2009/48/EC, da de mener, at klassificeringsgrænsen for Polycykliske Aromatiske Hydrocarboner (PAHer) er for høj. EU's nye legetøjsdirektiv nr. 2009/48/EC, der for kemidelen vil gælde fra juli 2013, regulerer indholdet CMR stoffer; stoffer som er kræftfremkaldende, skadelig for forplantningsevnen eller skadelig for arveanlæggene. Disse stoffer må ifølge det nye direktiv ikke være i legetøj i koncentrationer over klassificeringsgrænsen. REACH angiver ingen specifikke grænseværdier for PAH indhold i produkter med undtagelse af bildæk, for hvilke der angives grænser for PAH indholdet i den blødgørings- og procesolie (extender oil), som anvendes i produktionen. Miljøstyrelsen har tidligere lavet et forbrugerprojekt, hvor afgivelsen af PAHer fra bildæk anvendt på legepladser er målt, og risikovurderingen viste, at der ikke er nogen risiko ved at bruge bildækkene på legepladser.

På baggrund af BfR's rapport om fund af PAHer i forbrugerprodukter har Miljøstyrelsen imidlertid besluttet at foretage en screeningundersøgelse af PAHer i legetøj og børneprodukter på det danske marked. Formålet med dette studie er således, at screene i hvilket omfang PAHer forekommer i legetøj og børneprodukter på det danske marked.

Denne rapport præsenterer en screeningundersøgelse af PAH indholdet i 20 udvalgte stykker legetøj og børneprodukter. Projektet er opdelt i to faser: Et litteraturstudie som kortlægger hvilke informationer, der findes om brugen af PAH-holdige blødgørings- og procesolier og carbon black i produktionen af legetøj og børneprodukter, samt et forslag til repræsentative produkter lavet af gummi- og plastmaterialer. I anden fase blev de udvalgte legetøj og børneprodukter screenet ved analytisk kemisk analyse for PAHer. Da dette projekt er et screeningstudie, er der ikke lavet risikovurdering på baggrund af resultaterne.



## 2 Litteraturstudie af PAHer i produkter

### 2.1 PAHer inkluderet i undersøgelsen

Polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAHer) er en fællesbetegnelse for en stor gruppe af kemiske forbindelser, som har det tilfælles, at deres molekylestruktur består af to eller flere med hinanden forbundne aromatiske ringe. Der findes flere end 100 PAH forbindelser. Generelt set er PAHer karakteriseret som "tunge" kemiske forbindelser med lav flygtighed og et højt kogepunkt, og de betragtes generelt som persistente. Adskillige af PAHerne er kræftfremkaldende og genotoksiske, og PAHer betragtes som den største enkeltgruppe af kræftfremkaldende kemiske forbindelser. I tabel 2.1 er de PAHer, som indgår i nærværende undersøgelse, angivet. Listen er sammensat på baggrund af de otte PAHer, som indgår i EU's REACH regulativ nr. 1907/2006, samt de 16 PAHer som er på den amerikanske miljøstyrelses (US Environmental Protection Agency) liste over PAHer<sup>1</sup>; sidstnævnte ofte omtalt som "de 16 EPA PAHer". Tabellen angiver også klassificeringen af de individuelle PAH forbindelser ifølge EU's Direktiv for Farlige Stoffer 67/548/EEC og den nye EU forordning Nr. 1272/2008 om klassifikation, mærkning og emballering af stoffer og kemiske blandinger.

Tabel 2.1. Klassificering og TEF<sup>3</sup> værdier af PAHer inkluderet i dette studie

		CAS nummer	Klassificering i henhold til 67/548/EEC	Klassificering i henhold til 1272/2008	TEF <sup>3</sup>
1	Acenaphthen <sup>2</sup>	83-32-9	-	-	-
2	Acenaphthylen <sup>2</sup>	208-96-8	-	-	-
3	Anthracen <sup>2</sup>	120-12-7	-	-	-
4	Benzo(a)anthracen <sup>1,2</sup>	56-55-3	CARC2;R45 N;R50/53	Carc. 1B; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	0,1
5	Benzo(b)fluoranthen <sup>1,2</sup>	205-99-2	CARC2;R45 N;R50/53	Carc. 1B; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	0,1
6	Benzo(k)fluoranthen <sup>1,2</sup>	207-08-9	CARC2;R45 N;R50/53	Carc. 1B; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	0,1
7	Benzo(j)fluoranthen <sup>1,2</sup>	205-82-3	CARC2;R45 N;R50/53	Carc. 1B; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	0,1
8	Benzo(g,h,i)perylene <sup>2</sup>	191-24-2	-	-	-

1. PAHer dækket under REACH (EC, 2006).

2. EPA PAHer.

3. Toksicitets ækvivalens faktorer (BfR, 2009b).

"-" angiver at der ikke eksisterer en værdi. Dette betyder at der for de pågældende PAHer ikke foreligger tilstrækkelig dokumentation for deres effekter. Eksempelvis indeno(1,2,3-cd)pyren i US EPAs IRIS database kategoriseret på B2, sandsynlig karcinogen, hvilket betyder at stoffet er testet positivt i dyreforsøg, men at der ikke findes humane data som dokumenterer effekten (<http://www.epa.gov/iris/>).

<sup>1</sup> I sen-70'erne udsendte det amerikanske miljøstyrelse (US EPA) en liste over prioriterede forurenende stoffer inkl. 16 PAH'er. Denne liste af 16 PAH'er er blevet standard for måling af PAH'er.

Tabel 2.2. Fortsat. Klassificering og TEF<sup>3</sup> værdier af PAHer inkluderet i dette studie

	CAS nummer	Klassificering i henhold til 67/548/EEC	Klassificering i henhold til 1272/2008	TEF <sup>3</sup>	
9	Benzo(a)pyren <sup>1,2</sup>	50-32-8	CARC2;R45 MUT2;R46 REP2;R60-61 R43 N;R50/53 2.5%≤C<25%: CARC2;R45 MUT2;R46 REP2;R60-61 R43 N;R51/53 1%≤C<2.5%: CARC2;R45 MUT2;R46 REP2;R60-61 R43 R52/53 0.5%≤C<1%: CARC2;R45 MUT2;R46 REP2;R60-61 R52/53 0.25%≤C<0.5%: CARC2;R45 MUT2;R46 R52/53 0.1%≤C<0.25%: CARC2;R45 MUT2;R46 0.01%≤C<0.1%: CARC2;R45	Carc. 1B; Muta. 1B; Repr. 1B; Skin Sens. 1; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1	9
10	Benzo(e)pyren <sup>1</sup>	192-97-2	CARC2;R45 N;R50/53	Carc. 1B; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1"	-
11	Chrysen <sup>1,2</sup>	218-01-9	CARC2;R45 MUT3;R68 N;R50/53	Carc. 1B; Muta. 2; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1"	0,01
12	Dibenzo(a,h)anthracen <sup>1,2</sup>	53-70-3	CARC2;R45 N;R50/53	Carc. 1B; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1"	1
13	Fluoranthren <sup>2</sup>	206-44-0	-	-	-
14	Fluoren <sup>2</sup>	86-73-7	-	-	-
15	Indeno(1,2,3-cd)pyren <sup>2</sup>	193-39-5	-	-	-
16	Naphthalen <sup>2</sup>	91-20-3	XN;R22 CARC3;R40 N;R50/53	Carc. 2; Acute Tox. 4; Aquatic Acute 1; Aquatic Chronic 1"	0,001
17	Phenanthren <sup>2</sup>	85-01-8	-	-	-
18	Pyren <sup>2</sup>	129-00-0	-	-	-

1. PAHer dækket under REACH (EC, 2006).

2. EPA PAHer.

3. Toksicitets ækvivalens faktorer (BfR, 2009b).

"-" angiver at der ikke eksisterer en værdi. Dette betyder at der for de pågældende PAHer ikke foreligger tilstrækkelig dokumentation for deres effekter.

## 2.2 Oprindelse og kilder til PAHer

PAHer er naturlige bestanddele i mineralolier (petrogene PAHer) eller udvikles ved afbrænding (pyrogene PAHer). Uanset om kilden er petrogen eller pyrogen så vil stort set de samme PAHer være til stede, men den relative sammensætning af PAHerne vil variere afhængig af kilden.

Dette studie fokuserer på to typer additiver; nemlig blødgørings- og procesolier (extender oils) samt carbon black, som findes i produkter af gummi og plast, og som man ved indeholder PAHer. Blødgørings- og procesolie er et mineralsk olieprodukt, som stammer fra råolie (petrogene PAHer), mens carbon black er et produkt, som produceres ved ufuldstændige afbrænding eller termiske nedbrydelsesprocesser af tunge olier, som f.eks. kultjære (primært pyrogene PAHer). Carbon black anvendes som farvestof og som forstærkning i gummi- og plastprodukter.

PAHer findes som en naturlig bestanddel i råolien, som producenten efterfølgende forarbejder og separerer, således at de højt kogende og høje molekylærvægtig kulbrintefraktion af råolie omdannes til benzin, alkan-

gasser og andre, mere værdifulde produkter. Under processen opkoncentreres PAHerne primært i de tungere fraktioner, f.eks. i aromatiske olier og tjære, mens de kun i mindre omfang vil være til stede i de lettere fraktioner, f.eks. benzin. Tungere mineralolier, der anvendes som tilsætningsstof i materialer, som indgår i produktionen af legetøj og børneprodukter, forventes derfor at være en kilde til målbare koncentrationer af PAHer i produkterne.

Der findes metoder, der kan fjerne PAHer fra blødgørings- og procesolier, hvilket gør det muligt at anvende "renere" blødgørings- og procesolier i produktionen af forbrugerprodukter (BAuA, 2010). Ligeledes findes der carbon black med et reduceret indhold af PAHer på markedet (se afsnit 2.4).

Mængden af PAHer i mineralolier og i carbon black vil derfor afhænge af oprindelse og produktionsproces (se afsnit 2.3 og 2.4).

### 2.3 Kilder til PAHer i gummi- og plastmaterialer

For forbrugsprodukter regnes størstedelen af PAHer at komme fra forskellige mineralolier, som primært anvendes som tilsætningsstoffer i produktionen af de anvendte materialer.

Forbrugerprodukter, som indeholder følgende materialer eller additiver kan være potentielt forurenet med PAH<sup>2</sup>:

- Gummi og fleksibelt (blødt) plast (f.eks. PVC) tilsat blødgørende olier og/eller carbon black som f.eks. pigment
- Plast indeholdende carbon black som f.eks. pigment

Dette projekt fokuserer på legetøj og børneprodukter, der vurderes at kunne indeholde PAHer; dvs. legetøj og børneprodukter som er lavet af gummi eller plast af forskellig art; f.eks. polyvinylchlorid (PVC).

#### 2.3.1 Naturgummi og syntetisk gummi

Naturgummi produceres af latex fra gummitræet (*Hevea brasiliensis*). Ved at anvende forskellige additiver og produktionsprocesser kan naturgummiets fysiske egenskaber ændres, hvorved naturgummi finder anvendelse i fremstillingen af en lang række slutprodukter indenfor forskellige sektorer (UNCTAD, 2010):

- Transportsektoren: Dæk og dækprodukter, inderslanger, kileremme
- Industrisektoren: transportbånd og drivremme, dæk til gaffeltruck, styrehjul, seismiske materialer, slanger, remme, plader, paknings- og forseglingsanordninger, arbejdshandsker, bilmåtter
- Forbrugssektoren: snore, viskelædere, golfbolde, oppustelige genstande måtter, legetøj og tekstiler.
- Sundhedssektoren: undersøgelses- og operationshandsker, præventionsmidler (f.eks. kondomer, pessarer, spiraler), andre biomaterialer (f.eks. blodposer, sprøjter, implantater)

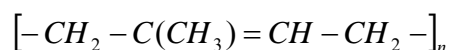
---

<sup>2</sup> TÜV Rheinland Group.

<http://www.twn.tuv.com/images/banner/TR%20PAH%20Fact%20Sheet-English.pdf>

På verdensplan udgør forbruget af naturgummi i dækindustrien ca. 50 % af det samlede forbrug af naturgummi (UNCTAD, 2010). Det er også på den baggrund, at det meste af den faglige litteratur kun omhandler dæk.

Naturgummi og latex er polymermaterialer bestående af et varierende antal monomere enheder af molekylestrukturen *cis*-Polyisopren:



Naturgummi forarbejdes yderligere inden brug i en proces, hvor der tilføjes svovl og varme (vulkanisering), hvorved der dannes krydsbindinger mellem polymerkæderne. Vulkaniseringen giver en mere stabil polymer; et hårdere materiale.

Syntetisk gummi anvendes typisk i kombination med eller som alternativ til naturgummi og kan i mange tilfælde anvendes til de samme formål som naturgummi.

Syntetisk gummi kan bestå af en række forskellige polymerer:

- Polybutadien gummi
- Butyl gummi/Isobutylene-isopren gummi
- Hydrogeneret nitril butadien gummi
- Polychloropren
- Polyolefin elastomer
- Fluoro elastomer
- Acrylonitril-butadien gummi
- Styren copolymerer
- Styren-butadien gummi
- Etylen-propylen-dien copolymer
- Polyisopren

Såvel naturgummi som syntetisk gummi tilføres en lang række additiver med det formål at opnå optimal kvalitet i forhold til materialets ønskede karakteristika. Eksempler på additiver, der anvendes i forarbejdning af naturgummi og syntetisk gummi for at opnå en ønskede materiale karakteristika er givet nedenfor (UBA, 2003):

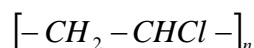
- vulkaniseringsstoffer (svovl)
- vulkaniseringsacceleratorer
- anti-ældningsmidler
- fyldstoffer og pigmenter
- blødgørere
- proceshjælpemidler

Blødgørere er en gruppe additiver, der inkluderer blødgørings- og procesolier. Disse blødgørings- og procesolier er f.eks. Destilleret Aromatisk Ekstrakt (DAE) eller HøjAromatiske (HA) olier og er beskrevet yderligere i sektion 2.3.3.

Carbon black anvendes også som additiv og selvom PAHerne i carbon black til en vis grad fjernes under produktionen, forventes der stadig at kunne findes restkoncentrationer af PAHer i carbon black, hvilket er beskrevet yderligere i sektion 2.3.4.

### 2.3.2 Polyvinylchlorid - PVC

PVC fremstilles ved polymerisation af vinylchlorid, og den kemiske sammensætning af monomeren ses nedenfor (Allsopp & Vianello, 2005):



PVC forarbejdes ved at tilsætte forskellige additiver. De mulige additiver er:

- varmestabilisatorer
- indre og ydre smøremidler
- proceshjælpemidler
- materialestyrkende hjælpemidler
- fyldstoffer
- pigmenter
- UV stabilisatorer
- primære og sekundære blødgørere

Sammensætning af additiver i det specifikke PVC-produkt afhænger af den enkelte producent og af hvilke materialegenskaber, der ønskes for slutproduktet. Blødgørings- og procesolier kan anvendes i PVC som en sekundær blødgører og er samtidig et billigere additiv, som også kan erstatte en del af de dyrere primære blødgørere, som f.eks. phthalater, i fleksibelt PVC. Blødgørings- og procesolier kan også anvendes som teknisk hjælpestof i hårdt PVC (Nynas, 2010). "Handbook of fillers, extender, and diluents" (Ash & Ash, 2007) nævner adskillige blødgørings- og procesolier, der kan anvendes i produktionen af PVC.

Additiver, der anvendes i PVC, kan således være en kilde til PAHer i forbrugerprodukter.

### 2.3.3 Funktionelle olier som additiver

Blødgørings- og procesolier i gummi- og plastindustrien anvendes hovedsageligt af:

- Producenter af bløde/fleksible polymerer.
- Producenter af gummiprodukter; som hjælpestof der forbedrer blandingsprocesser, reducerer blandingstiden og forbedrer proceskapaciteten samt modificerer de fysiske egenskaber af produktet.

Blødgørings- og procesoliers vigtigste funktioner er at mindske polymerernes massefylde (swelling) og at virke som blandingsmiddel mellem hårde gummipolymerer og blødgørende additiver. Ved at tilsætte blødgørings- og procesolier kan molekylvægt, viskositet og blandbarhed af gummipolymeren varieres. Endvidere, øger blødgørings- og procesolien blandbarheden og dermed antal og mængde af additiver, som det er muligt at tilsætte. Blødgørings- og procesolier finder derfor stor anvendelse i produktionen af bildæk, hvor der er et stort behov for at variere karakteristika og egenskaber af dækket som funktion af bl.a. årstid; dvs. vinter- og sommerdæk.

Indholdet af PAHer i blødgørings- og procesolier kan variere mellem forskellige mineraloliefraktioner som nævnt i afsnit 2.2. Et eksempel på sammensætningen af PAH forbindelser i en blødgørings- og procesolie er vist i tabel 2.2.



Tabel 2.2 Et eksempel på PAH indhold og sammensætning i en blødgørings- og procesolie (Kemikalieinspektionen, 2003).

PAH	CAS-nr.	Indhold (mg/kg)
Fluoranthen	206-44-0	11,0
Pyren	129-00-0	25,6
Benzo(a)fluoren	238-84-6	0,9
Benzo(a)anthracen <sup>1</sup>	56-55-3	34,2
Chrysen <sup>1</sup>	218-01-9	395,3
Benzo(b)fluoranthen <sup>1</sup>	205-99-2	72,9
Benzo(e)pyren <sup>1</sup>	192-97-2	113,2
Benzo(a)pyren <sup>1</sup>	50-32-8	13,4
Dibenzo(a,j)anthracen	224-41-9	4,6
Dibenzo(a,h)anthracen <sup>1</sup>	53-70-3	5,7
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	193-39-5	6,2
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	17,9
Anthracen	191-26-4	6,6
Total		707,5

<sup>1</sup> PAHer reguleret under REACH (EC, 2006).

Det bør bemærkes, at PAH indholdet i denne olie overskrider de grænseværdier, der indgår i REACH (Benzo(**a**)pyren < 1 mg/kg og sum af 8 PAHer < 10 mg/kg).

Mængden af blødgørings- og procesolier, der anvendes i produktionen af legetøj og børneprodukter, er ukendt, men det må forventes analogt til bildæk at svinge betragteligt alt efter de ønskede egenskaber i gummi- og plastmaterialet og brugen af andre additiver. En undersøgelse af producenter og patenter viser, at indholdet af blødgørings- og procesolier i gummimaterialer varierer fra 2 til 50 v/v %. Til sammenligning viser en svensk undersøgelse, at indholdet af blødgørings- og procesolier i bildæk varierer fra 10-40 v/v % (Kemikalieinspektionen, 2003).

Der findes kun meget lidt information i litteraturen om mængden af PAHer i de forskellige olier. Der findes heller ingen information om hvilke specifikke olietyper, der anvendes i hvilke produkter. Det har derfor ikke været muligt at korrelere forskellige blødgørings- og procesolier og deres PAH indhold til de forskellige produkter.

Det vides dog, at PAHer med lavere molekylærvægt primært forekommer i lette mineralolier, hvorimod PAHer med høj molekylærvægt primært forekommer i tunge mineralolier.

Endvidere antages det, at legetøj og børneprodukter fremstilles ved brug af blødgørings- og procesolier af høj kvalitet og med et lavt PAH indhold (se afsnit 2.4).

### 2.3.4 Carbon black

Carbon black (CAS no.: 1333-86-4) er et tilsætningsstof, der anvendes i dæk, gummi- og plastprodukter, tonerblæk samt overfladebelægning (ICBA, 2010).

Carbon black består primært af rent kulstof i form af kolloide partikler, der er fremkommet ved ufuldstændig afbrænding eller termisk nedbrydelse af gasholdige eller flydende kulbrinte under kontrollerede forhold.

Den fysiske fremtoning for carbon black er enten som sort, findelt pulver eller som sorte, små fine piller. Anvendelsen af carbon black i dæk, gummi- og

plastprodukter, i tonerblæk samt overfladebelægning har betydning for specifikke egenskaber for overfladen, styrkelse af materialet, partikelstørrelse og – struktur, konduktivitet og farve. På grund af råmaterialet (f.eks. olie) og produktionsmetoder kan carbon black indeholde rester af PAHer.

Carbon black er klassificeret af IARC (International Agency for Research on Cancer) (2006) som et gruppe 2B-carcinogen. Carbon black er imidlertid ikke på listen over harmoniseret klassifikation og mærkning af farlige stoffer (Annex VI i EU's Klassifikationsdirektiv 2008/1272/EC).

Tsai et al. (2001) har undersøgt mængden af PAHer og deres massebalance under produktion af carbon black. Tabel 2.3 viser koncentrationerne af PAHer dels i råolie, der anvendes til produktion af carbon black, dels i forskellige carbon black produkter fremstillet ved to forskellige temperaturer.

Tabel 2.3 Koncentration af PAHer i carbon black produkter og råolie (Tsai et al., 2001)

PAH	Råolie mg/l (n=3)	Carbon black	
		Produktion ved 1780 °C <sup>1</sup> mg/kg (n=9)	Produktion ved 1950 °C <sup>2</sup> mg/kg (n=9)
Naphthalen	925	2,3	8,68
Acenaphthylene	159	2,11	15,2
Acenaphthen	52,9	0,526	0,870
Fluoren	115	0,457	0,194
Anthrecen	555	4,86	4,92
Phenanthren	4,61	0,455	0,215
Fluoranthren	96,4	10,6	8,74
Pyren	459	73,2	11,4
Cyclopenta(cd)pyren	799	6,19	5,91
Benzo(a)anthracen	56,0	4,67	7,74
Chrysen	22,3	0,083	0,032
Benzo(b)fluoranthren	34,0	0,026	0,057
Benzo(k)fluoranthren	24,3	0,026	0,001
Benzo(e)pyren	69,5	0,718	0,774
Benzo(a)pyren	62,1	0,238	0,366
Perylen	11,4	0,086	0,042
Indeno(1,2,3-cd)pyren	4,79	0,155	0,112
Dibenzo(ah)anthracen	96,0	0,002	0,008
Benzo(b)chrysen	55,4	0,223	0,185
Benzo(ghi)perylene	77,9	1,06	1,04
Coronen	20,1	0,531	0,392
Total PAHer	2980	109	66,9

1. Gennemsnit for tre typer af carbon black: N-550, N-660, and N-774.

2. Gennemsnit for tre typer af carbon black: N-220, N-330, and N-339.

Under carbon black produktionsprocessen fjernes en betydelig mængde PAHer. For de fleste PAHer er det kun 0-5 % af de indkomne PAH mængder, tilstede i carbon black i forhold til råolien, men for visse PAHer dog stadig i forholdsvis høje mængder. Endvidere ses det, at produktionstemperaturen har en vis betydning for indholdet af PAHer i carbon black, men effekten varierer for forskellige PAHer.

## 2.4 Alternative materialer med lavt eller intet indhold af PAHer

### 2.4.1 Blødgørings- og procesolier med lavt PAH indhold

Der findes alternative olier med et lavt indhold af PAHer, som kan anvendes og som bliver anvendt i forbrugerprodukter. Såvel Kemikalieinspektionen (2003) som BAuA (2010) har lavet lister over disse alternativer til de traditionelle blødgørings- og procesolier.

- **Treated Distillate Aromatic Extract** (TDAE), f.eks. CAS: 90641-09-1 fremstilles af destillerede aromatiske olier ((DAE) som efterbehandles med en solvent ekstraktion for at fjerne aromatiske komponenter med tre ringe eller flere.
- **Treated Residual Aromatic Extract** (TRAЕ) fremstilles af rest aromatiske ekstrakt (RAE); en tung oliefraktion fremstillet ved de-asfaltering af restprodukter fra tungolie ved hjælp af solvent ekstraktion af aromatiske komponenter.
- **Mild Extract Solvate** (MES) består primært af paraffinholdige olier, dvs. lineære alkaner, som stammer fra fremstillingen af smøreolier, og hvor aromatiske komponenter med to eller flere ringe er fjernet ved ekstraktion.
- **Hydrotreated Paraffinic Distillate** (HPD) består hovedsagligt af paraffinholdige olier, dvs. lineære alkaner, og er tunge olieprodukter som er behandlet med brint ved tilstedeværelse af en katalysator.
- **Hydrotreated Naphthenic Distillate** (HND) består primært af cykliske alkaner og fremstilles ved hydrogen behandling af tunge vakuum olier

Da adskillige af disse olier har gennemgået supplerende behandling for at fjerne PAHerne, må de forventes at være dyrere end traditionelle blødgørings- og procesolier, og det er muligt at disse alternative olier kun anvendes til produktion af dyrt legetøj og dyrere børneprodukter.

Substitution af de traditionelle blødgørings- og procesolier med disse alternative olier har primært været undersøgt for dæk, hvor der findes specifikke krav til gummiets egenskaber. Bowman et al. (2004) har undersøgt effekten af at erstatte HA olie i styren-butadien gummi med to alternative blødgørings- og procesolier med mindre indhold af PAHer (TDAE eller MES). De konkluderede, at en erstatning var mulig med hensyn til de fysiske egenskaber; det bedste resultat blev opnået ved brug af TDAE. Den langsigtede holdbarhed blev dog ikke belyst.

### 2.4.2 Carbon black med lavt indhold af PAHer

Mængden af PAHer i carbon black kan yderligere reduceres ved brug af særlige ekstraktionsmetoder, f.eks. Soxhlet-ekstraktion med organiske opløsningsmidler under høje temperaturer (ICBA, 2010), eller ved termisk behandling under tryk eller opløsningsmiddelekstraktion i en atmosfære bestående af inerte gasser ved temperaturer  $>300^{\circ}\text{C}$  (BAuA 2010).

### 2.4.3 Alternative materialer som ikke indeholder blødgørings- og procesolier

En anden mulighed er substitution af naturgummi eller syntetisk gummi med termoplastiske elastomer (TPE) (BAuA, 2010). PTS (2007) præsenterede en række termoplastiske elastomer baseret på DIN ISO 18064-definitioner:

- TPE-S: Copolymerer baseret på styren, butylen, ethylen, propylen og modifikationer heraf
- TPE-U: Copolymerer baseret på polyurethan
- TPE-E: Copolymerer baseret på polyestre and polyethere
- TPE-A: Copolymerer baseret på polyamides
- TPE Silikone: Copolymerer baseret på silikone
- TPE-O: Olefin baseret på termoplastisk elastomerer
- TPE-V: Dynamiske vulkanisater

Termoplastiske elastomer indeholder en hård termoplastisk komponent samt en blød elastisk komponent, som er forbundet med hinanden for at danne den elastiske polymer.

Disse alternative polymerer behøver ikke indeholde blødgørings- og procesolier for at opnå de rigtige materialeegenskaber. Dette bekræftes af det tyske studie (BAuA, 2010), som konkluderer, at termoplastiske elastomer ikke indeholder PAHer. Termoplastiske elastomer kan fremstilles med forskellige materialeegenskaber og kan derfor erstatte en række produkter lavet af gummi. De termoplastiske elastomer er ikke undersøgt yderligere i nærværende studie.

## 2.5 PAH i specifikke forbrugerprodukter

Det har ikke været muligt at korrelere forskellige typer af blødgørings- og procesolier og deres PAH indhold med de forskellige gummi- og plastmaterialer, som anvendes i forskellige typer legetøj og børneprodukter. Dette skyldes at informationer om PAH indholdet i de forskellige blødgørings- og procesolier, ligesom informationer, om hvilke blødgørings- og procesolier der er anvendt i hvilke produkter, ikke er tilgængelige. Som følge heraf er det ikke muligt at korrelere de forskellige blødgørings- og procesolier til forskellige forarbejdede gummi- og plastmaterialer. Det samme gør sig gældende for carbon black indholdet i slutprodukter på markedet, da der hverken findes specifikationer på disse additiver eller i hvilke produkter de anvendes samt i hvor store mængder.

På grund af mangel på specifik viden om additiver i legetøj og børneprodukter er fokus lagt på produkter af bløde plast- og gummimaterialer. Hårde plastmaterialer kan også indeholde blødgørings- og procesolier. Imidlertid blev det skønnet, at indholdet af blødgørings- og procesolier, og dermed mulige PAHer, er mest udbredt i bløde plastmaterialer, hvorfor produkter af hårde plastmaterialer er blevet fravalgt.

### 2.5.1 Undersøgelse af PAHer i produkter

Viden om PAH indholdet i materialer anvendt til produktion af legetøj og børneprodukter på det danske marked er temmelig begrænset. I Tyskland har BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) gennemført en række større undersøgelser af PAH indholdet i både forbrugerprodukter og legetøj. Undersøgelserne viser, at en række produkter indeholder PAHer. Det har imidlertid vist sig umuligt at fremskaffe disse rapporter, kun sammenfatninger fra de forskellige rapporter. Bortset fra de tyske undersøgelser og rapporter, er antallet af rapporter om PAHer i legetøj og børneprodukter yderst begrænset.

Som baggrundsinformation, og med henblik på at fremstille et forslag om begrænsning af PAHer i REACH, har BAuA (2010) sammenfattet en række

undersøgelser af PAH indholdet i legetøj og i andre forbrugerprodukter. Undersøgelserne blev udført af TÜV Rheinland, Stiftung Warentest and ÖKO-TEST.

Resultaterne af disse undersøgelser, udført af forskellige forskerteams og forbrugerinteressegrupper, blev samlet i en række kategorier (se tabel 2.4):

- Elektrisk udstyr
- Greb og håndtag lavet af gummi eller plast, f.eks. værktøj (hammer, skruetrækker, kniv, tang, cykler, haveredskaber, legevogne, rollatorer, lygter og lign.).
- Berøringsflade på sportsudstyr og lignende produkter.
- Legetøj (bolde, figurer, biler, løbecykler, farvede blyanter, fjerbolde, legetøjspistoler, elektriske dele fra legetøjstog).
- Materialer med tæt kropskontakt (sko, handsker, undertøj, arbejdstøj, klip-klap-sko).
- Andre produkter med hudkontakt (skibriller, hovedtelefoner, pulsure, svømmebriller, skriveunderlag, armbånd, ratovertræk til biler, computer-mus, museunderlag, greb og håndtag på møbler, remme til armbåndsure).
- Dæk og hjul (Bildæk, dækovertræk, transporthjul, hjul fra rullestole)
- Andre produkter

I tabellen er angivet to sum koncentrationer (sum PAH), hvor der er summeret over koncentrationerne på udvalgte PAHer, dels de 16 EPA PAHer (EPA PAH sum) og dels 6 udvalgte PAHer, som også indgår i de 16 EPA-PAHer. De højeste koncentrationer af Benzo(a)pyren, EPA-PAHer og PAH-6 blev fundet i dæk. Dette er også den produktgruppe med den højeste andel af prøver, som indeholdt sum PAHer, både for EPA PAH sum og 6 PAH sum. De højeste koncentrationer for legetøj var på 65,9 mg benzo(a)pyren/kg, 1992 mg EPA-PAHer/kg, og 447 mg PAH-6/kg. Andelen af legetøjsprøver under detektionsgrænsen var på 94,7 %, 18,5 %, og 87,8 % for hhv. benzo(a)pyren, EPA-PAH sum og PAH-6 sum.

Tabel 2.4. Oversigt over de målte PAH koncentrationer i produkter (BAuA, 2010)

Kategori	Parameter	Maks. indhold mg/kg	Andel af prøver (%)		
			nd <sup>1</sup>	<1 mg/kg	>10 mg/kg
Alle kategorier (n=5278)	Benzo(a)pyren	1200	91,9	95,3	2,8
	EPA PAH sum	25400	22	50	14,9
	PAH-6 sum <sup>2</sup>	6930	83,9	90,7	5,2
Elektrisk udstyr (n=1705)	Benzo(a)pyren	195	91,9	94,8	3
	EPA PAH sum	4516	16,2	46	17,2
	PAH-6 sum	1915	87,8	92	5,3
Greb og håndtag (n=541)	Benzo(a)pyren	98	90,4	92,8	5,6
	EPA PAH sum	3699	20,7	46,6	18,5
	PAH-6 sum	2483	81,7	89,3	7,5
Berøringsflader på sportsudstyr og andre produkter (n=120)	Benzo(a)pyren	129	87,5	90	5,8
	EPA PAH sum	1801	5,8	24	22,3
	PAH-6 sum	995	73,1	83,3	9,3
Legetøj (n=340)	Benzo(a)pyren	65,9	94,7	97,1	0,9
	EPA PAH sum	1992	18,5	50,6	9,7
	PAH-6 sum	447	87,8	94,3	3,7
Materialer med tæt kropskontakt (n=535)	Benzo(a)pyren	111	88,2	97,6	1,3
	EPA PAH sum	1503	18,1	37,8	19,7
	PAH-6 sum	412	61,4	79,6	4,7
Andre produkter med hudkontakt (n=460)	Benzo(a)pyren	530	94,8	96,5	2,6
	EPA PAH sum	9300	23,3	60,4	8,1
	PAH-6 sum	3380	90,8	94,1	4
Dæk, hjul (n=35)	Benzo(a)pyren	1200	60	65,7	22,9
	EPA PAH sum	25400	2,9	20	42,9
	PAH-6 sum	6930	45,7	60	34,4
Andre produkter (n=1519)	Benzo(a)pyren	380	93,2	96,1	1,9
	EPA PAH sum	9574	32,5	59,1	11,4
	PAH-6 sum	1994	85,7	92,5	4

1. Ikke detekteret. Detektionsgrænsen varierer for forskellige laboratorier men er antaget at være 0,2 mg/kg eller lavere.
2. PAH-6: Benzo(a)pyren, benzo(a)anthracen, dibenzo(a,h)anthracen, benzo(b)fluoranthren, benzo(k)fluoranthren og chrysen.

Generelt set går BAuA (2010) ikke i detaljer, hvad angår de enkelte produkter. Det har dog været muligt at identificere den følgende liste af legetøj og børneprodukter, som er vist nedenfor. I alle de nedenfor nævnte kategorier blev der fundet produkter med forhøjede eller stærkt forhøjede PAH-niveauer i nogle af de undersøgte produkter. BAuA rapporten definerer forhøjet niveau som >0.1 mg  $\Sigma$  PAH / kg produkt og den stærke forhøjede niveau som >1 mg  $\Sigma$  PAH /kg produkt.  $\Sigma$  PAHer er defineret som summen af 24 PAHer; det er ikke specificeret, hvilke 24 PAHer der indgår i denne sum.

Legetøj og børneprodukter som kan indeholde PAHer:

- Børnefodtøj: plast træsko/-sandaler, gummistøvler, sneakers
- Legetøj og produkter der benyttes i vand: oppusteligt vandlegetøj, svømmevinger/-veste/-bælter, børnebassiner.
- Klapvogne og barnevogne
- Dukkevogne
- Viskelædere
- Børnecykler, bathorn, greb/håndtag og sadler.
- Legetøjsfigurer lavet af plast
- Fastelavns- og Halloweenmasker
- Børne-“gå-cykler”
- Regn- og overtræksbukser til børn
- Bideringe til babyer
- Børnetandbørster

Disse resultater fra den tyske undersøgelse blev brugt i den endelige udvælgelse af produkter (se afsnit 2.7).

## 2.6 Regulering af PAHer i forbrugerprodukter

Dette afsnit beskriver den europæiske regulering af PAH i produkter. Kriterierne for miljømærkning beskrives også.

### 2.6.1 EU's kemikaliereregulering REACH

EU's kemikaliereregulering REACH forordning nr. 1907/2006 (EC, 2006) indbefatter udvalgte PAHer. Det drejer sig om PAHer i blødgørings- og procesolier, der benyttes til fremstilling af dæk (EC, 2006, Annex XVII, 50. Polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) s. 145). Grænseværdierne for PAHer er:

- <1 mg benzo(a)pyren/kg olie
- <10 mg  $\Sigma$  PAH/kg olie, hvor  $\Sigma$  PAH/kg = Benzo(a)pyren, benzo(e)pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthren, benzo(j)fluoranthren, benzo(k)fluoranthren, dibenzo(a,h)anthracen.

### 2.6.2 Legetøjsdirektivet

Reguleringen omkring varetagelse af sikkerhed vedrørende legetøj er dækket af EU direktiv nr. 88/378/EEC.

Et nyt direktiv, 2009/48/EC, træder i kraft i 2011, med undtagelse af de betingelser, der er fastlagt i del III i bilag II og som omhandler kemiske egenskaber; disse betingelser træder i kraft 20. juli 2013.

Direktiv 88/378/EEC (EC, 1988) nævner ikke PAH eksplicit, men det angiver, at "Legetøjet må ikke indeholde farlige stoffer eller præparater som defineret i direktiv 67/548/EØF og 88/379/EØF, i mængder der kan skade sundheden for de børn, der bruger det. Det er under alle omstændigheder strengt forbudt i legetøj at lade indgå farlige stoffer eller præparater, hvis disse er bestemt til anvendelse som sådanne under legen".

I denne sammenhæng kan blødgørings- og procesolier betragtes som en blanding med et muligt indhold af PAH. Ifølge direktiv 1999/45/EC (EC 1999) skal blandinger klassificeres som farlige, hvis de indeholder stoffer, der klassificeres som kræftfremkaldende (kategori 1 eller 2) eller mutagene (kategori 1 eller 2) eller reproduktionstoksiske (kategori 1 eller 2) i koncentrationer af det klassificerede stof over 0,1 % v/v. Blandinger skal klassificeres som farlige, såfremt de indeholder stoffer, der klassificeres som kræftfremkaldende (kategori 3) eller mutagene (kategori 3) i koncentrationer af det klassificerede stof over 1 % v/v. Det er dog bekymrende, at blandinger som indgår i produktionen af legetøj ikke kan spores, idet der ikke er krav til dokumentation af entydige handelsnavne på de blandinger, som er anvendt i produktionen af legetøjsprodukter.

Det nye legetøjsdirektiv 2009/48/EC (EC, 2009) nævner heller ikke PAH specifikt, men CMR-stoffer er reguleret. CMR-stoffer må kun anvendes i legetøjets ikke tilgængelige dele eller i koncentrationer der er mindre end klassificeringsgrænsen. Dette betyder, at koncentrationen for klassificerede PAH'er (se tabel 2.1) i det nye legetøjsdirektiv skal ligge på 0,1 % v/v eller mindre.

Herudover skal legetøj "være udformet og fremstillet på en sådan måde, at der ikke er risiko for skadelige virkninger for menneskers sundhed som følge af eksponering for de kemiske stoffer og blandinger, som legetøjet består af, eller som legetøjet indeholder, når det anvendes som nævnt i artikel 10, stk. 2, første afsnit". Dvs. at legetøj ikke må indeholde kemiske stoffer i mængder der kan udgøre en risiko.

### 2.6.3 Miljømærkning

Udover restriktionerne i REACH og i det nye legetøjsdirektiv 2009/48/EC er der også fastlagt krav i den nordiske miljømærkeordning. Der er udviklet såkaldte miljømærkekriterier for to varegrupper, som er relevante i forbindelse med eksponering af PAH. De to varegrupper er:

- Legetøj (Nordic Ecolabelling, 2009)
- Dæk til køretøjer (Nordic Ecolabelling, 2009)

#### 2.6.3.1 Legetøj

De nordiske miljømærkekriterier for legetøj indeholder krav til en række materialer, f.eks. plast og gummi, tekstiler, huder og læder, træ og træbaseret materialer osv. Med hensyn til plast og gummi fokuserer et af kravene på additiverne. Kriterium R5 vises i boksen herunder (Nordic Ecolabelling, 2009).



## R5 Additiver til plast og gummi

Følgende additiver må ikke blive aktivt tilsat til plast/plast dele og gummi:

- Stoffer klassificeret i en af de følgende klassifikationslister (risikosætninger i parentes):
  - Kan fremkalde kræft med symbol T (R45, R49)
  - Kan fremkalde kræft med symbol Xn (R40)
  - Kan skade forplantningsevnen med symbol T (R60, R61).
  - Kan skade forplantningsevnen med symbol Xn (R62, R63)
  - Kan forårsage arvelige genetiske skader med symbol T (R46)
  - Kan forårsage arvelige genetiske skader med symbol Xn (R68).  
*I henhold til gældende reguleringer i alle nordiske lande og/eller EU klassificeringssystemet Direktiv 67/548/EEC (med tilpasninger og ændringer).*
- Forbindelser baseret på bly, cadmium, kviksølv og deres forbindelser og organotin forbindelser
- phthalater
- halogenerede organiske forbindelser
- Bisphenol A

*Organotin forbindelser er defineret som stoffer hvor tin er bundet direkte til carbon atomet.*

Miljømærkning er således et godt redskab til at understøtte det nye legetøjsdirektiv, idet legetøjsproducenter, der bliver godkendt til en sådan mærkning, har påtaget sig et udvidet ansvar for, at kvaliteten af de materialer som indgår i produktionen lever op til den gældende lovgivning. Således bidrager miljømærkningsordningen til en yderligere sikring af produktets kvalitet gennem kontrol af hele produktionskæden i forhold til legetøjsproducenten såvel som forbrugeren.

Kravene vedrørende klassificerede farlige stoffer kan være relevant for PAHer tilsat legetøj som blandinger, f.eks. blødgørings- og procesolier. Blødgørings- og procesolier, der indeholder mere end 0.01 % v/v af benzo(a)pyren, skal klassificeres som farlige og mærkes med CARC2, R45. Miljømærkede produkter må således ikke indeholde olier, som er klassificeret som følge af deres indhold af PAHer.

### **2.6.3.2 Dæk til køretøjer**

Miljømærkningskriterierne for dæk til køretøjer indeholder krav til såvel indholdet af PAHer i den olie, der anvendes til fremstilling af dækkene, som til grænseværdierne for PAHer i dæk. Kriterium R6 angiver en grænseværdi for det totale indhold af målte PAHer ifølge IP 346<sup>3</sup>-metoden på 3 % og for de otte PAHer, som er inkluderet i REACH regulativet, samt Benzo(a)pyren på henholdsvis 8 mg/kg for og 1 mg/kg (Nordic Ecolabelling, 2010)

<sup>3</sup> Metode IP 346 er en kemisk screeningsmetode for dermal carcinogenitet. Principper er, at de primære carcinogener i olier er PAH'er, og at de biologisk aktive stoffer i denne gruppe kan ekstraheres med dimethylsulfoxid, DMSO. Måleværdien i IP 346 er vægtprocent af de ekstraherede stoffer, som svarer til PAH'erne. Den Europæiske kommission har givet Metode IP 346 mandat til at blive anvendt som basis for mærkning for carcinogenitet af visse raffinerede petroleumsprodukter.

#### R6 PAHer i olie

Det totale indhold af polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAH) i olie anvendt i dæk må ikke overstige 3 % malt i henhold til IP 346 metoden.

Analyse af PAHer i dæk skal foretages i henhold til retningslinjerne i Appendiks 2.

Grænseværdierne for indhold af de 8 PAHer (i henhold til EU Direktiv 2005/69/EC) og benzo(a)pyren (BaP) må ikke overstige 8 ppm for de 8 PAHer and 1 ppm for BaP.

Anvendelsen af IP 346-metoden og kalibreringsbetingelserne er beskrevet i forordet til annek 1-6 i EU's REACH regulativ nr. 1907/2006, hvor der henvises til PAHer.

#### 2.6.4 Forslag til regulering fra Tyskland

UBA (2010) har foreslået, at annek XVII i REACH ændres/udvides til generelt set også at inkludere PAHer i forbrugerprodukter ved at tilføje en femte paragraf til afsnittet om PAH: "5. Produkter, der anvendes af forbrugere (inklusiv produkter der kan komme i kontakt med mundhulens slimhinder, legetøj og børneprodukter), må ikke frigives til salg på markedet, såfremt de indeholder PAHer listet i kolonne 1 og med et koncentrationsniveau over den tilladte kvantifikationsgrænse (LOQ). På nuværende tidspunkt er LOQ på 0,2 mg/kg for alle de nævnte PAHer på listen". De otte PAHer i dette forslag er:

- Benzo(a)pyren
- Benzo(e)pyren
- Benzo(b)fluoranthen
- Benzo(j)fluoranthen
- Benzo(k)fluoranthen
- Benzo(a)anthracen
- Chrysen
- Dibenzo(a,h)anthracen

#### 2.7 Udvælgelse af produkter til analyse

Der findes ingen lovkrav om varedeklarationer på legetøj. Baseret på den fremlagte viden om muligt PAH indhold i additiver, er følgende kriterier blevet anvendt ved udvælgelsen (ikke prioriteret rækkefølge):

- Produkter hvori der er fundet PAHer i andre undersøgelser
- Gummiagtigt materiale<sup>4</sup>
- "Billige" importerede produkter af gummiagtigt materiale.
- Sorte produkter af gummiagtigt materiale
- Importerede produkter (f.eks. fra Asien) lavet af gummiagtigt materiale
- Produkter med tæt hudkontakt eller som er beregnet til at putte i munden
- Udbredte produkter
- Produkter lavet af genanvendeligt materiale

<sup>4</sup> Gummiagtigt materiale: naturgummi, syntetisk gummi og blandinger af natur- og syntetisk gummi.

For mere detaljeret gennemgang af overvejelser ifm. for udvælgelsen af de specifikke produkter henvises der til afsnit 3.1. Tabel 2.5 viser mulige produkter, der er foreslået til screeningsundersøgelsen for PAH indholdet i legetøj og børneprodukter.

Tabel 2.5 Foreslåede legetøjsprodukter og børneprodukter til i screeningsanalysen for PAH indhold.

Nr.	Produkt kategori	Kommentar	Reference
1	Tandbørste til børn	PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
2	Plast træsko til børn	PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter.	BAuA, 2010 Swedish Nature Conservation, 2010
3	Strandsandaler	Høje niveauer af PAHer fundet i fodtøj	BAuA, 2010
4	Gummiarmbånd	Hudkontakt	
5	Hjul/dæk fra børnetræk-vogne/dukkevogne	PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
6	Hjul/dæk fra løbehjul	PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
7	Dæk fra cykler	PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
8	Håndtag fra løbehjul	Høje niveauer af PAHer fundet i håndtag	BAuA, 2010
9	Håndtag fra cykler	Høje niveauer af PAHer fundet i håndtag	BAuA, 2010
10	Viskelædere	PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
11	Plast legetøjsfigurer	PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
12	Plastdukker	Hudkontakt, udbredt anvendelse	BAuA, 2010
13	Bideringe	Hudkontakt, PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
14	Fastelavnsmasker	Hudkontakt, PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
15	Svømmeudstyr (f.eks. svømmebriller)	Hudkontakt, PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
16	Hagesmæk af plast	Hudkontakt	
17	Plastbolde, bløde	PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
18	Plastbolde, massive	PAH indholdet verificeret i udvalgte produkter	BAuA, 2010
19	Produkter af genanvendeligt materiale	Det specifikke produkt vil afhænge af hvad der er tilgængeligt	
20	Produkter af syntetisk læder	Materiale: PVC. blødgørings- og procesolier anvendes til at forbedre tekturen, udbredt anvendelse	
21	Hjul fra legetøjsbiler	Er forventet at indeholde blødgørings- og procesolier, udbredt anvendelse	
22	Balloner	Materiale: Latex. Blødgørings- og procesolier anvendes til at forbedre tekturen, udbredt anvendelse	

Produkterne i tabel 2.6 blev overvejet til screeningen, men blev vurderet som værende ikke-relevante at inkludere i undersøgelsen på grund af produkternes materialeindhold.

Tabel 2.6. Produkter udelukket fra undersøgelsen.

Nr.	Produkt	Kommentar
1	Slime	Slime er lavet af guar gum og borax (natrium borat)
2	Magic sand	"Magic sand" er lavet af sand og trimethylsilanol
3	"Bløde gulvpuslespil"	Er lavet af en skumplast polymer (MST rapport nr. 70 2006)



## 3 Analyseresultater

### 3.1 Procedurer for udvælgelse samt køb af de specifikke produkter

En række forskellige forhandlere blev valgt med henblik på at dække så bredt et udvalg som muligt af forskellige kategorier af legetøj og børneprodukter (se tabel 2.5). Men da dette er en screeningundersøgelse, der ikke kan dække hele markedet, blev forhandlere, som repræsenterer en betydelig del af markedet, prioriteret. Produkterne blev indkøbt i supermarkeder, sportsvarebutikker, legetøjsbutikker, discountbutikker, tøjbutikker og hos boghandlere.

Babybutikker blev overvejet, men da de primært sælger dyre varer fra f.eks. Nordeuropa, blev de udelukket fra undersøgelsen. Generelt set produceres der en del babyprodukter i de nordiske lande.

For de udvalgte produkter blev der maks. besøgt 3-4 butikker. Hvis den valgte produkttype ikke kunne fås i disse butikker, blev produkttypen opgivet. Tabel 3.1 giver en beskrivelse af de forskellige typer af produkter, der blev købt. Tabel 3.2. beskriver de produkter, der ikke fandtes i butikkerne på besøgstidspunktet og derfor ikke blev indkøbt. De valgte og indkøbte produkter er beskrevet detaljeret i Bilag A.

Der blev fokuseret på de billigste produkter ud fra den hypotese, at de tilhører højrisikogruppen, fordi det antages, at der i produktionsprocessen indgår blødgørings- og procesolier af lav kvalitet. I det omfang at produktets oprindelsesland kunne identificeres, var målet at udvælge produkter fra Asien ud fra den hypotese, at billige produkter produceret i lande uden for EU havde en højere risiko for at indeholde PAHer på grund af dårligere kontrol i produktionslandet, og muligvis også ringere kvalitet af produktionsmaterialer. Da carbon black indgår i denne undersøgelse, blev sorte produkter også valgt til at indgå i undersøgelsen. I de tilfælde hvor dette ikke var muligt, blev der købt flerfarvede produkter i stedet for. Der blev fokuseret på produkter med høj hudkontakt. Mærkevarer blev prioriteret lavt. Der blev valgt produkter lavet af gummi og bløde plastmaterialer (se tabel 3.2), hvorimod produkter lavet af hård plast blev undgået (se tabel 3.2), da det er forventet, at hårde plastmaterialer indeholder betydelig lavere mængder af blødgørings- og procesolier. Produkter lavet af skumplast blev også undgået, da disse ikke forventes at indeholde blødgørings- og procesolier. Mange greb og håndtag på legetøj og børneprodukter er lavet af skumplast.

Tabel 3.1 Legetøj og børneprodukter indkøbt til screeningsanalyse for PAH indhold

Nr.	Produkt	Produktions-land
1	tandbørste til børn	Kina
2	plast træsko til børn	Kina
3	badesko	Italien
4	armbånd til børn syntetisk læder	Kina
5	cykel 3-5 år, dæk	Indonesien
6	løbehjul, håndtag	Kina
7	cykel 3-5 år, håndtag	Indonesien
8	viskelæder	??
9	Gummiand	Kina
10	Klemmebold med væsk indeni	Kina
11	Plast dukke	Kina
12	kølebidering	Kina
13	svømmebriller til børn	Kina
14	hagesmæk, plast	Italien
15	gummibold, massiv	??
16	Legetøjstaske I syntetisk læder	Kina
17	Legetøjsbil med gummihjul	Kina, Hong Kong
18	Balloner	??
19	båthorn	??
20	kuglepen med gummigreb	??

Tabel 3.2 Produkter der blev opgivet.

Nr.	Produkt	Kommentar
1	Produkter af genanvendeligt materiale	Søgt efter på internettet. Kun fundet ganske få produkter og der var svært at vurdere "blødheden" af materialet på skærmen
2	Fastelavnsmasker af latex	Legetøjsbutikker: kun masker af skummateriale eller vinyl. Rollespilsbutikker: Latex produkter af høj kvalitet (dansk produceret) og primært til voksne.
3	Hjul/håndtag fra trækvogne /dukkevogne	Bortset fra Brio fandtes der kun produkter med håndtag af skumplast og hårde hjul
4	Dæk fra løbehjul	Det var ikke muligt at finde produkter med bløde hjul, kun hårde hjul eller hjul af skumplast

### 3.2 Analysemetode, screeningsmetode

Produkterne er blevet analyseret i henhold til en tysk standard for analyse af PAHer i forbrugerprodukter (ZEK 01-2-08). Metode er udsendt af "Central Experience Exchange Committee (ZEK)" sammen med det tyske akkrediteringsorgan "German Accreditation Body for GS Mark issuing Bodies (ZLS)". Metoden er anvendt i denne undersøgelse med enkelte modifikationer, da der i dette projekt kun skal foretages en screening for PAHer. Endvidere er detektionsgrænsen forbedret i forhold til den tyske udgave.

#### 3.2.1 Deludtagning af prøver

Der blev udtaget en repræsentativ delprøve af produktet (ca. 1 gram). Prøven blev klippet eller skåret i små stykker ca. 2-3 mm i diameter. Ved deludtagning af prøve af større eller inhomogene emner blev der primært udtaget prøver fra

overfladen, hvor risikoen for kontakt er størst (eksempelvis halskanten på en hagesmæk)..

### 3.2.2 Ekstraktionsmetode

Delprøven blev placeret i en 25 ml kolber og spiket med fem <sup>13</sup>C- eller deuterium mærkede PAHer (2-methyl-Naphthalen, phenanthren, anthracen, fluoranthen og pyren). Prøverne ekstraheredes med 10 ml toluen i ultralydsbad i en time ved 60 °C. 2 ml af ekstraktet blev filtreret gennem papirfilter. Papiret blev skyllet efter med pentan, og det samlede ekstrakt inddampet til 1 ml og analyseret direkte på GC-MS. I enkelte tilfælde var det nødvendigt at fortynde ekstraktet før analyse, da konsistensen af ekstraktet var for tyktflydende. I de tilfælde er detektionsgrænsen hævet (angivet under resultaterne).

#### 3.2.2.1 *Analyse på GC-MS*

Der blev tilsat fem deuterium-mærkede PAHer som injektionsstandarder til ekstrakterne. Prøverne analyseredes på GC-MS i SIM-mode. Sammen med prøverne analyseres en ekstern standard til verifikation af PAHerne.

Der blev screenet for 17 PAHer, som inkluderede de 8 PAHer reguleret under REACH og de 16 EPA PAHer, for at sikre at screeningen dækker så bredt indenfor parametergruppen PAHer. Visse af PAHerne er afrapporteret som sum, da disse kromatografisk er vanskelige at adskille.

Følgende PAHer indgår i analysen:

Naphthalen, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo(a)anthracen, Chrysen/Triphenylen (sum), Benzo(b+j+k)fluoranthener (sum), Benzo(e)pyren, Benzo(a)pyren, Indeno(1.2.3-cd)pyren, Benzo(ghi)perylen, Dibenzo(ah)anthracen.

### 3.2.3 Kvalitetssikring

Da dette er et screeningsprojekt er kvalitetssikringen og dokumentationen af analysekvaliteten mere begrænset, idet de nøjagtige koncentrationer ikke skal dokumenteres. Miljøstyrelsens krav til dokumentation af analysemetode blev således ikke fulgt 100 %.

For at sikre at der ikke optrådte falsk positive og falsk negative resultater samt, at analyserne kunne foretages med en kendt detektionsgrænse indgik følgende dele i kvalitetssikringen af analyserne:

- Genfindingsstandarder til kontrol af analysekvaliteten, herunder tab af PAHer under analysen, for at sikre mod falsk negative resultater.
- Injektionsstandarder til kontrol af GC-MS performance for at sikre mod falsk negative resultater.
- Kontrol overfor ekstern standard på højt og lavt koncentrationsniveau af PAHer er for at verificere de fundne PAHer, vurdere størrelsesordenen på koncentrationsniveauet (semikvantitativt) samt evaluere præcisionen omkring detektionsgrænsen.
- Blindprøver for at sikre mod falsk positive resultater

Detektionsgrænsen blev baseret på fem gange støj-signal forholdet på GC-MS. De fundne detektionsgrænser er angivet i tabel 3.3.



Tabel 3.3 Detektionsgrænser for de specifikke PAHer.

PAH	Detektionsgrænse mg/kg
Naphthalen	0,003
Acenaphthylen	0,01
Acenaphthen	0,01
Fluoren	0,005
Phenanthren	0,005
Anthracen	0,005
Fluoranthen	0,002
Pyren	0,002
Benzo(a)anthracen	0,005
Chrysen/Triphenylen	0,01
Benzo(b+j+k)fluoranthener	0,01
Benzo(e)pyren	0,005
Benzo(a)pyren	0,01
Indeno(1.2.3-cd)pyren	0,025
Benzo(ghi)perylen	0,01
Dibenzo(ah)anthracen	0,01

### 3.3 Analyseresultater

#### 3.3.1 Bemærkninger til den analytiske metode

Der blev i tilbuddet beskrevet en høj opkoncentrering ekstrakterne for at opnå en så lav detektionsgrænse som muligt. Men for produkterne fremstillet af blødt gummi blev konsistensen i ekstraktet imidlertid for tyk og det blev derfor besluttet at øge slutvolumenet af opløsningsmiddel for alle prøverne. Dette forøgede detektionsgrænserne (se tabel 3.3).

#### 3.3.2 Analyseresultater fra undersøgelsen

I alt blev 20 prøver analyseret. Resultaterne ses i tabel 3.4 og 3.5. Da dette er en screeningundersøgelse er resultaterne opgivet i koncentrationsintervaller for såvel de enkelte PAHer som for summen af PAH koncentrationer (se under tabel 3.4). Summen af PAHer er udregnet på baggrund af alle PAHer (total PAH sum) der indgår i undersøgelsen, på baggrund af de 16 PAHer fra EPA's liste (EPA PAH sum) samt de 6 EU-PAHer (6-PAH sum) (se under tabel 2.4) som var inkluderet i den tyske undersøgelse for at kunne sammenligne resultaterne med de tyske undersøgelser. I den efterfølgende behandling af resultaterne fra undersøgelse sammenlignes resultaterne med for EPA PAH sum med den tyske undersøgelse. For alle produkter gælder det dog, at summen af alle PAHer (total sum PAH) ligger indenfor det samme koncentrationsinterval som EPA PAH sum.

Tabel 3.4 PAHer i legetøj og børneprodukter (mg/kg). Niveauerne er semikvantitativt bestemt.

PAH	Tandbørste	plast træsko	badesko	armbånd	cykel, dæk	løbehjul, håndtag	cykel, håndtag	Viskelæder	Gummi and	Klemme bold
Naphthalen	0,5-1,0	<0,2	0,2-0,5	<0,2	0,5-1,0	<0,2	<0,2	<0,2	0,2-0,5	0,2-0,5
Acenaphthylene	<0,2	<0,2	<0,2	DL	1-5	<0,2	<0,2	DL	<0,2	0,2-0,5
Acenaphthen	0,2-0,5	DL	0,2-0,5	DL	1-5	n.a.	<0,2	<0,2	n.a.	n.a.
Fluoren	<0,2	DL	0,2-0,5	<0,2	5-10	0,5-1,0	DL	DL	<0,2	0,5-1,0
Phenanthren	<0,2	0,2-0,5	1-5	0,2-0,5	10-25	0,5-1,0	<0,2	<0,2	<0,2	0,2-0,5
Anthracen	<0,2	<0,2	DL	<0,2	5-10	<0,2	<0,2	DL	<0,2	DL*
Fluoranthren	<0,2	<0,2	0,2-0,5	<0,2	10-25	0,2-0,5	<0,2	<0,2	<0,2	0,2-0,5
Pyren	DL	0,5-1,0	<0,2	<0,2	25-50	0,2-0,5	DL	<0,2	<0,2	<0,2
Benzo(a)anthracen	DL	DL	DL	DL	10-25	DL	DL	DL	DL	DL*
Chrysen/Triphenylen	<0,2	<0,2	DL	DL	25-50	<0,2	DL	DL	DL	DL*
Benzo(b+j+k)fluoranthener	DL	<0,2	DL	DL	10-25	DL	DL	DL	DL	DL*
Benzo(e)pyren	<0,2	<0,2	DL	DL	5-10	0,5-1,0	<0,2	DL	n.a.	DL*
Benzo(a)pyren	DL	DL	DL	<0,2	1-5	<0,2	DL	DL	DL	DL*
Indeno(1.2.3-cd)pyren	DL	DL	DL	DL	1-5	DL	DL	DL	DL	<0,2
Benzo(ghi)perylene	DL	<0,2	DL	DL	5-10	<0,2	DL	DL	DL	DL*
Dibenzo(ah)anthracen	DL	DL	DL	DL	1-5	DL	n.a.	<0,2	DL	DL*
total PAH sum	1-10	1-10	1-10	<1	100-1000	1-10	<1	<1	<1	1-10
EPA PAH sum	1-10	1-10	1-10	<1	100-1000	1-10	<1	<1	<1	1-10
6-PAH sum	<1	<1	<1	<1	10-100	<1	<1	<1	<1	<1
REACH PAH sum	<1	<1	<1	<1	10-100	1-10	<1	<1	<1	<1
antal PAH over DL	10	13	7	7	19	12	7	6	7	7

DL: Koncentrationen er under detektionsgrænserne (se tabel 3.3). DL\*: Detektionsgrænse forhøjet (faktor to)

n.a.: Ikke analyseret pga. kromatografiske problemer (eks. interferens)

Koncentrationsintervaller: for enkelt PAHer: DL-0,2; 0,2-0,5; 0,5-1; 1-5; 5-10; 10-25; 25-50 mg/kg

For PAH sum: <1; 1-10; 10-100; 100-1000 mg/kg

Tabel 3.5 PAHer i legetøj og børneprodukter (mg/kg). Niveauerne er semikvantitativt bestemt.

PAH	Plast dukke	bidering	Svømmebriller	Hage-smæk	Gummi bold	Legetøjs taske	Legetøjsbil, gummihjul	Balloner	båthorn	Kuglepen
Naphthalen	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,2-0,5	0,2-0,5	<0,2	<0,2
Acenaphthylene	<0,2	<0,2	DL	DL	<0,2	DL	DL	DL*	<0,2	DL
Acenaphthen	1-5	DL*	DL	DL	n.a.	DL	0,5-1,0	DL*	n.a.	<0,2
Fluoren	<0,2	DL*	<0,2	DL	0,2-0,5	<0,2	0,2-0,5	<0,2	<0,2	<0,2
Phenanthren	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,2-0,5	<0,2	0,2-0,5	<0,2	<0,2	0,2-0,5
Anthracen	<0,2	DL*	DL	DL	<0,2	<0,2	<0,2	DL*	<0,2	<0,2
Fluoranthren	<0,2	DL*	DL	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Pyren	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,2-0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Benzo(a)anthracen	DL	DL*	DL	n.a.	DL	DL	DL	<0,2	DL	n.a.
Chrysen/Triphenylen	<0,2	DL*	DL	DL	DL	<0,2	DL	<0,2	DL	DL
Benzo(b+j+k)fluoranthener	n.a.	DL*	n.a.	DL	<0,2	DL	n.a.	<0,2	<0,2	DL
Benzo(e)pyren	n.a.	n.a.	n.a.	DL	<0,2	<0,2	DL	n.a.	DL	<0,2
Benzo(a)pyren	DL	n.a.	DL	<0,2	DL	<0,2	DL	DL*	DL	DL
Indeno(1.2.3-cd)pyren	DL	DL*	DL	DL	DL	DL	<0,2	DL*	DL	DL
Benzo(ghi)perylene	DL	DL*	DL	<0,2	DL	DL	<0,2	DL*	<0,2	DL
Dibenzo(ah)anthracen	DL	DL*	DL	DL	DL	DL	<0,2	<0,2	DL	DL
total PAH sum	1-10	<1	<1	<1	1-10	<1	1-10	<1	<1	<1
EPA PAH sum	1-10	<1	<1	<1	1-10	<1	1-10	<1	<1	<1
6-PAH sum	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
REACH PAH sum	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
antal PAH over DL	10	4	4	6	11	10	10	12	11	8

Forklaring til tabel, se under tabel 3.4

Da dette er en screeningprojekt vises resultaterne i koncentrationsintervaller (se under tabel 3.4). På baggrund af analysemetoden, er estimerne inden for koncentrationsområderne dog temmelig præcise.

Generelt set blev der fundet målbare mængder af PAHer, dvs. koncentrationer over detektionsgrænsen for enkelte PAHer, i alle de analyserede prøver. Ud af de 20 prøver havde 11 prøver koncentrationsintervallet 0-1 mg/kg baseret på EPA PAH sum. I disse prøver blev der påvist mellem 4 til 12 PAHer over detektionsgrænsen (DL). Otte prøver havde et koncentrationsinterval på 1-10 mg/kg (7-13 PAHer påvist over DL) og en prøve var på 100-1000 mg/kg (19 PAHer over DL). For at verificere resultatet blev den sidstnævnte prøve analyseret to gange på GC-MS. Vurderes resultaterne ud fra de otte REACH PAH lå 18 prøver koncentrationsintervallet 0-1 mg/kg, mens en prøve lå i intervallet 1-10 mg/kg og en prøve i intervallet 10-100 mg/kg. For Benzo(a)pyren havde fem prøver værdier over detektionsgrænsen.

Generelt set blev der primært fundet PAHer af lavere molekyl størrelser i studiet. I tabellerne 3.4 og 3.5 er PAHerne placeret ud fra en stigende molekyl størrelse i nedadgående retning. Dette kan være en indikation på, at de blødgørings- og procesolier, der anvendes i mange produkter, er relativt lette mineralolier, som primært indeholder PAHer i molekyl størrelser lav til medium. Cykeldæk viser imidlertid et andet mønster, da det domineres af medium molekyl størrelse, hvilket indikerer, at en tungere mineralolie er anvendt som blødgørings- og procesolie. Som en generel regel kan man sige, at toksiciteten i PAHer stiger i takt med stigende molekyl størrelse.

For produkter med forventet høj hudkontakt havde plast træsko løbehjulshåndtag, blød krammehold og badesko PAH-niveauer på 1-10 mg/kg. Tandbørste, plastdukke, og dæk på legetøjsbiler havde også PAH-niveauer på 1-10 mg/kg, men disse produkter forventes at have mindre hudkontakt – eller hudkontakt i en kortere periode af gangen.

De to specifikke babyprodukter (hagesmæk og bidering) havde begge niveauer på under 1 mg/kg.

Med hensyn til produktionsland kom de fleste produkter fra Kina. To af produkterne var fra Italien (badesko og hagesmæk). For badeskoenes vedkommende var det totale indhold af PAHer på 1-10 mg/kg hvorimod bideringens PAH indhold var under 1 mg/kg. Dette viser, at europæiske produkter kan indeholde PAHer. Et produkt kom fra Indonesien – en cykel (dæk og greb). Dækkene indeholdt den højeste mængde af PAHer blandt samtlige testede produkter. Grebene fra samme cykel havde niveauer under 1 mg/kg PAHer.

### 3.3.3 Sammenligning med andre undersøgelser

Som nævnt tidligere, er adskillige tyske undersøgelser af PAH indholdet i forbrugerprodukter udført og resultaterne sammenholdt af det Føderale Institut for Risikovurderinger, BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung). De har vurderet en række legetøj og børneprodukter med hensyn til PAH koncentrationerne i forskellige produkttyper. I omkring 70 % af de 104 undersøgte legetøjsprøver var PAH indholdet under detektionsniveauerne eller på mindre end 1 mg/kg. Der blev fundet et PAH indhold på mellem 1-10 mg/kg i 19 % af prøverne og mellem 10-100 mg/kg i 7 % af prøverne. Derudover blev den højeste PAH værdi på mellem 100-1000 mg/kg fundet i 3 % af prøverne. En nyere undersøgelse af 40 stykker legetøj viste et PAH indhold på <0,2 mg/kg i 39 prøver (BfR, 2009a).

Sammenlignes resultaterne med de tyske undersøgelser blev der i denne screeningundersøgelse fundet et PAH indhold på mindre end 1 mg/kg i 55 % af legetøj og børneprodukterne. Der blev fundet 1-10 mg/kg i 40 % af prøverne og 100-1000 mg/kg blev fundet i 5 % (1 prøve) af prøverne. Data er sammenfattet i tabel 3.6.

Tabel 3.6 Antal prøver med PAH indhold i dette projekt og i BfR-undersøgelsen.

Antal prøver	Denne undersøgelse		BfR undersøgelsen	
	20		140	
konc. af PAHer	antal	% af total	antal	% af total
<1 mg/kg	11	55 %	98	70 %
1-10 mg/kg	8	40 %	27	19 %
10-100 mg/kg	0	0 %	10	7 %
100-1000 mg/kg	1	5 %	4	3 %

En af årsagerne til den høje procentdel af prøver med et PAH indhold på 1-10 mg/kg er sandsynligvis, at detektionsgrænserne er betydeligt lavere i denne undersøgelse sammenlignet med de tyske undersøgelser. Detektionsgrænserne i de tyske undersøgelser er på 0,2 mg/kg og i dette projekt er de cirka 10-100 gange lavere (se tabel 3.3). Dette betyder, at det antal PAHer, der er påvist og som derved bidrager til den samlede sum af PAHer, er meget højere i dette studie. PAHer under detektionsgrænsen gives værdien 0 i både denne undersøgelse og i de tyske studier. Når der tages hensyn til dette, ser det ud til, at resultaterne fra denne undersøgelse følger det samme mønster som de tyske undersøgelser. Dog er der ikke fundet så høje maksimumkoncentrationer i denne undersøgelse, som der blev i de tyske undersøgelser (tabel 2.4, 3.4 og 3.5).

Den enlige prøve, hvor der blev fundet med de høje PAH koncentrationer i denne undersøgelse (cykeldækkene), var cirka 10 gange lavere end den højeste koncentration fundet i de tyske undersøgelser af dæk.

### 3.3.4 Sammenligning af resultaterne med reguleringer

Som nævnt blev der kun i ét tilfælde fundet høje koncentrationer af PAHer, og det var i dækkene på børnecyklen. Cyklen var beregnet til børn i 3-5-års alderen, men henhold til legetøjsdirektiv 2009/48/EC er cyklen ikke reguleret under direktivet, da højden på sadlen var på mere end 435 mm.

Sammenlignes grænsen i EU's REACH med et antaget indhold af blødgørings- og procesolier på 40 % vil den acceptable koncentration i dækket være på 0,4 mg/kg Benzo(a)pyren og en total af de otte PAHer på 4 mg/kg. De analyserede cykeldæk havde en koncentration, som var 17 gange over den tilladte sum for PAHer og ni gange over det tilladte for benzo(a)pyren. Er indholdet af blødgørings- og procesolier lavere i dækket, overskridelsen bliver endnu højere.

Hvis der sammenlignes med grænseværdien på 0,2 mg/kg i produkter i det tyske forslag til regulering (se afsnit 2.6.4), vil analyseresultatet for to af produkterne ligge over den foreslåede grænse. Analyseresultatet for cykeldækket ligger over den foreslåede grænse for alle otte PAHer, og løbehjul, håndtag, overskrider for en PAH, benzo(e)pyren.



## 4 Konklusion

Formålet med dette studie har været, på screeningniveau, at undersøge tilstedeværelsen af PAHer i legetøj og børneprodukter i Danmark.

Blødgørings- og procesolier og carbon black betragtes som værende de to største kilder til PAHer i gummi- og plastmaterialer.

Det har ikke været muligt at korrelere forskellige slags blødgørings- og procesolier og deres PAH indhold med forskellige gummi- og plastmaterialer, samt at korrelere disse informationer til forskellige legetøj og børneprodukter. Litteraturundersøgelsen viste, at der ikke er tilgængelige data om indholdet af PAHer i de forskellige blødgørings- og procesolier, anvendelsen af blødgørings- og procesolier og carbon black i gummi- og plastmaterialer, samt anvendelsen af materialer i legetøj og børneprodukter.

De eksisterende regler forpligter ikke producenterne til at afgive information om den kvalitet og de typer og mængder af materialer og additiver, der anvendes i de produkter, som producenterne sender på markedet.

Fra en kvalitativ vinkel viser analyseresultaterne imidlertid en tendens til, at det primært er PAHer af lavere molekylvægt, som findes i de undersøgte produkter. Dette indikerer brugen af de blødgørings- og procesolier, som tilhører den lette mineralolietype. Generelt set forøges PAHers toksicitet jo større molekulestørrelsen er.

Til udvælgelse af relevante produkter til denne undersøgelse blev den begrænsede viden om brugen af blødgørings- og procesolier sammen med de tyske resultater om PAHer i legetøj og andre forbrugerprodukter anvendt. I udvælgelses- og købsproceduren blev produkter, som potentielt kunne have et højere indhold af PAH, foretrukket.

I alt blev 20 stykker legetøj og børneprodukter analyseret. Der blev fundet PAHer i samtlige analyserede prøver. Det kan derfor konkluderes, at det er almindeligt, at legetøj og børneprodukter, der sælges i Danmark, indeholder PAHer.

Sammenlignet med den tyske undersøgelse var antallet af prøver med målbare PAHer højere. Dette skyldes sandsynligvis den lavere detektionsgrænse i denne undersøgelse, i forhold til de tyske studier.

55 % af prøverne havde et PAH indhold på mindre end 1 mg/kg. Der blev fundet 1-10 mg/kg i 40 % af prøverne og 100-1000 mg/kg blev fundet i 5 % (1 prøve) af prøverne angivet som EPA PAH sum. Angives summen af PAH som REACH PAH sum, ligger 90 % af prøverne under 1 mg/kg og 5 % ligger på henholdsvis på 1-10 mg/kg og 10-100 mg/kg. Benzo(a)pyren var under detektionsgrænsen i 75 % af prøverne.

Med hensyn til produktionsland var de fleste produkter fremstillet i Kina. To af produkterne var fremstillet inden for EU. Det ene af disse to produkter havde et koncentrationsniveau på mellem 1 og 10 mg/kg mens det andet

produkt var <1 mg/kg. Dette betyder, at også europæisk producerede produkter har målbare PAH indhold.

To produkter til babyer blev inkluderet i undersøgelsen, og begge havde koncentrationsniveauer på <1 mg/kg. For produkter med en forventet høj hudkontakt havde fire produkter niveauer på 1-10 mg/kg, mens resten var under 1 mg/kg.

Hvis de fundne koncentrationer sammenlignes med grænserne for PAHer i bildæk angivet i REACH, var der kun et produkt (cykeldæk) som overskred denne grænse, selv under forudsætning af, at man antager, at cykeldækket indeholder relativt høje koncentrationer af blødgørings- og procesolier (40 %). Cykeldækket er dog ikke omfattet af grænserne for bildæk i REACH.

På nuværende tidspunkt findes der er ingen specifik regulering for PAHer i legetøj og børneprodukter men EU's Legetøjsdirektiv (48/2009/EC) regulerer indholdet af kemikalier i legetøj generelt. De tyske myndigheder har foreslået en grænseværdi på 0,2 mg/kg af de otte PAHer angivet i REACH. Hvis de foreslåede grænser sammenlignes med resultaterne af denne undersøgelse, overskrider cykeldækket denne grænse for alle otte PAHer, mens løbehjul, håndtag, overskrider for en PAH, Benzo(e)pyren.

Baseret på undersøgelsen i denne rapport må det konkluderes, at selvom projektet har fokuseret på produkter, hvor det var sandsynligt at finde et indhold af PAHer, så er indholdet af PAHer udbredt i legetøj og børneprodukter i Danmark – men for de fleste produkters vedkommende med relativt lave koncentrationsniveauer sammenlignet med de tyske studier.

# Referencer

Allsopp, M.W. & Vianello, G., 2005, Poly(Vinyl Chloride). In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Published Online : 15 JUN 2000, DOI: 10.1002/14356007.a21\_717

Ash, M. & Ash, I (eds.) 2007, Handbook of fillers, extender, and diluents. 2<sup>nd</sup>. ed. Synapse Information Resources, Endicott, NY (Quoted from Google books: <http://books.google.dk>).

BAuA 2010, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Annex XV Restriction report - Proposal for a Restriction: Benzo(**a**)pyrene, Benzo(**e**)pyrene, Benzo(**a**)anthracene, Dibenzo(**a,h**)anthracene, Benzo(**b**)fluoranthene, Benzo(**j**)fluoranthene, Benzo(**k**)fluoranthene, Chrysene. Version number 1, 31/05/2010.

BfR 2009a, Bundesinstitut für Risikobewertung, PAHs in consumer products must be reduced as much as possible. Updated BrF Opinion No 025/2009, 8 June 2009 (Replaces BrF Opinion No 035/2007, 29. June 2006).

BfR 2009b, Bundesinstitut für Risikobewertung, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in toys. BrF Opinion No 051/2009, 14 October 2009 (Updated on 21 December 2009).

Bowman, J., da Via, M., Pattelli, M.E. & Tortoreto, P. 2004, The influence of non-toxic extender oil on SBR performance. KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 57 Jahrgang, Nr. 1-2/2004.

EC 1967, Council Directive 67/548/EEC of 27 June 1967 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances.

EC 1988, Council Directive of 3 May 1988 on the approximation of the laws of the Member States concerning the safety of toys (88/378/EEC).

EC 1999, Directive 1999/45/EC of the European Parliament and of the Council of 31 May 1999 concerning the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to the classification, packaging and labelling of dangerous preparations.

EC 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. Corrigendum published 29.5.2007.

EC 2008, Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of



substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No. 1907/2006.

EC 2009, Directive 2009/48/EC of the European parliament and of the Council of 18 June 2009 on the safety of toys.

Tilgængelig på: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:170:0001:0037:en:PDF> (12. December 2010)

ETRMA 2010, National Rubber and Synthetic Rubber: key raw materials. EU NR & SR consumption on the global market. Tilgængelig på: <http://www.etrma.org/public/keyfiguresnrsr.asp> (11. October 2010).

IARC 2006, Carbon black - Group 2B. Summary and evaluation. Vol. 93, 27 February 2006.

International Carbon Black Association (ICBA) 2010. Tilgængelig på: <http://www.carbon-black.org/>.

JRC/ESIS, Joint Research Centre / European chemical Substances Information System. Tilgængelig på: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.

Kemikalieinspektionen 2003, HA-oljor i bildäck - förutsättningar för et nationalt förbud. Rapport från ett regeringsuppdrag. KEMI Rapport 3/03. Stockholm, Sweden.

Langer, S., Wechsler, C.J., Fischer, A., Bekö, G., Toftum, J. & Clausen, G. 2010, Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers. Atmospheric Environment 44, 2294-2301.

Miljøstyrelsen rapport nr. 70 2006. Kortlægning og afgivelse samt sundhedsmæssig vurdering af kemiske stoffer i legetøj og børneartikler af skumplast. Borling, P., Englund, B., Sørensen, H. og Cohr, K.-H.

Nordic Ecolabelling 2009, Nordic ecolabelling of toys. Version 1.1, 14 June 2007 - 31 December 2011. 095 Toys, version 1.1, 5 May 2009.

Nordic Ecolabelling 2010, Nordic ecolabelling of vehicle tyres. Version 3.1, 8 June 2008 - 31 December 2012. 066 Vehicle tyres, version 1.3, 16 March 2010.

Nynas, 2010. Nyflex 210N. Product data sheet and Safety data sheet. Tilgængelig på: <http://www.nynas.com>.

Plastic Technologie Service (PTS) 2007, Thermoplastic Elastomers. PTS, Adelshofen, Germany.

P2Pays (2010), Anatomy of a Tire. North Carolina Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance. Tilgængelig på: <http://www.p2pays.org/ref/11/10504/html/intro/tire.htm>.

SGS Institut Fresenius 2009, Analytical report - chemical parameters: Blue dolphin tape. 25 June 2009.

Swedish Nature Conservation 2010, Report. Chemicals – Close up. Plastic shoes from all over the world. Tilgængelig på [http://www.naturskyddsforeningen.se/upload/Foreningsdokument/Rapporter/engelska/chemicals\\_in\\_plastic\\_shoes.pdf](http://www.naturskyddsforeningen.se/upload/Foreningsdokument/Rapporter/engelska/chemicals_in_plastic_shoes.pdf)

Tsai, P.-J., Shieh, H.-Y., Hsieh, L.-T. & Lee, W.-J. 2001, The fate of PAHs in the carbon black manufacturing process. Atmospheric Environment 35:3495-3501.

(UBA) 2003, Umweltbundesamt, Additives in the Rubber industry - IC 15 ("others"). OECD Emission Scenario Document. Umweltbundesamt, Berlin, Germany.

UNCTAD 2010, Rubber. Info Comm - Market information in the commodities area. Tilgængelig på: <http://www.unctad.org/infocomm/anglais/rubber/uses.htm> (19. August 2010).

ZEK 01.2-08 Prüfung und Bewertung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bei der GS-Zeichen-Zuerkennung, ZEK 01.2-08. (Engelsk oversættelse: Testing and Validation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the course of GS-Mark Certification).



# Bilag A

## Produkt detaljer

Nr.	produkt	Beskrivelse af produkt	Produktionsland	Kommentar
1	tandbørste til børn	tandbørste til børn med gummihåndtag	Kina	
2	plast træsko til børn	sorte plast træsko	Kina	
3	badesko	Materiale: klart blødt gummi	Italien	Billige badesandaler er ikke tilgængelige på denne årstid
4	armbånd til børn syntetisk læder	Materiale: Vinyl	Kina	Runde gummiarmbånd kunne ikke findes, er muligvis gået af mode
5	cykel 3-5 år, dæk	almindeligt dæk til cykel	Indonesien	Håndtag og dæk fra cyklen blev anvendt
6	løbehjul, håndtag	Sorte gummi håndtag, sorte hårde plast hjul	Kina	
7	cykel 3-5 år, håndtag	Sorte gummi håndtag	Indonesien	Håndtag og dæk fra cyklen blev anvendt
8	viskelæder	multifarvede, phthalatfri	??	
9	Gummiand	fleksibel gummi	Kina	
10	Klemmebold med væske indeni	Meget fleksibel gummi, skal klemmes for at være sjov, høj hudkontakt	Kina	
11	Plast dukke	Babydukke med krop af stof og hoved, arme og ben af blødt plast	Kina	
12	kølebidering	Blødt plast med kølevæske indeni	Kina	
13	svømmebriller til børn	Svømmebriller med gummikant	Kina	
14	hagesmæk, plast	fleksibelt plast	Italien	Produktet er ikke almindelig udenfor babybutikker. Kun få produkter fundet og ingen fra Asien
15	gummibold, massiv	Materiale: klart gummi	??	
16	Legetøjstaske I syntetisk læder	Materiale: vinyl, en anden type end armbånd	Kina	
17	Legetøjsbil med gummihjul	Metal legetøjsbil med bløde hjul	Kina, Hong Kong	Mange legetøjsbiler har hårde plastic hjul
18	Balloner	Balloner med flag, materiale latex	??	
19	båthorn	Båthorn af metal med sort gummihåndtag	??	
20	kuglepen med gummigreb	greb af gummi	??	