

Kortlægning af kemiske stoffer i balloner

Nils Nilsson
Teknologisk Institut

Kortlægning af kemiske stoffer
i forbrugerprodukter, **Nr. 89** 2007

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 KONKLUSIONER	7
1 INDLEDNING	9
1.1 NITROSAMINDANNELSEN	9
1.2 LOVGIVNING / ANBEFALINGER OM GRÆNSEVÆRDIER FOR NITROSAMINER OG NITROSAMINDANNENDE STOFFER I BALLONER PÅ BAGGRUND AF LABORATORIEUNDERSØGELSER M.M.	10
2 KORTLÆGNING AF BALLONER PÅ MARKEDET	13
3 INDKØBTE BALLONER	15
4 UDVÆLGELSE AF BALLONER TIL ANALYSE	17
5 SCREENINGSANALYSER VED TLC	19
5.1 PRØVEFORBEREDELSE OG ANALYSEMETODE	19
5.1.1 <i>Indledning</i>	19
5.1.2 <i>Prøveforberedelse</i>	19
5.1.3 <i>TLC-analyse</i>	19
5.1.4 <i>Resultater af TLC-screeningerne</i>	20
6 SUPPLERENDE IDENTIFIKATION VED GC/MS- HEADSPACEANALYSE	23
6.1 VERIFIKATION VED GC/MS-HEADSPACEANALYSE VED 150 °C	23
6.1.1 <i>Indledning</i>	23
6.1.2 <i>Metode</i>	23
6.1.3 <i>Resultater af verifikationsanalysen</i>	23
6.2 HEADSPACEANALYSE VED 80 °C	25
7 ANALYSE FOR NITROSAMINER OG NITROSERBARE STOFFER	27
8 ANALYSE FOR BIOTILGÆNGELIGE TUNGMETALLER	31
9 KORTFATTET KONKLUSION	33
10 REFERENCER	35

Forord

Projektet "Kortlægning af kemiske stoffer i balloner" er gennemført i perioden 15. marts 2006 til medio november 2006.

Projektleder har været lic.scient. Nils H. Nilsson, Materialedivisionen. Nils H. Nilsson har samtidig fungeret som kontaktperson til Miljøstyrelsen.

Kontaktpersoner hos Miljøstyrelsen har været Peter Hammer Sørensen og Frank Jensen.

Projektet har haft til formål at undersøge, om der er sundhedsskadelige stoffer i balloner med særlig fokus på omdannelsesprodukter i form af nitrosaminer og nitroserbare stoffer fra de anvendte acceleratorer og andre gummikemikalier i gummi.

Sammenfatning og konklusioner

Der er i detailhandelen indkøbt 20 forskellige poser med balloner. Oftest er ballonerne i forskellige farver, og de adskiller sig fra produkt til produkt også i form af størrelse og geometri.

Der har været besøgt en del supermarkeder i indkøbsfasen, men det generelle indtryk er, at markedet i Danmark er begrænset til nogle ganske få grossister, der leverer de samme produkter til forskellige supermarkeder. Det har begrænset indkøbet til tre supermarkeder. Desuden har andre butikstyper indgået i kortlægningen, men stadig er det generelle indtryk, at det er få grossister/fabrikanter, der dominerer det danske marked for balloner.

Balloner er farligt legetøj for børn under otte år, og der er derfor mærkningsregler for balloner ifølge legetøjsdirektivet 88/378/EEC. Ifølge underliggende standarder til legetøjsdirektivet: EN 71-1 skal balloner for at være CE-mærket være forsynet med advarsler om, at børn under otte år skal være under opsyn, og at defekte balloner eller stykker heraf skal kasseres. Endvidere er der krav om, at balloner fremstillet af naturlatex skal være mærket "fremstillet af naturlatex".

Mærkningen af de indkøbte balloner er meget forskellig. De fleste er dog CE-mærket, og der er også i de fleste tilfælde advarsler om brug til børn under otte år. Endvidere er der ofte bemærkninger om særlig opmærksomhed ved børn under tre år. I nogle tilfælde er advarslerne ikke på dansk, og for nogle balloner er mærkningen mangelfuld.

Langt de fleste balloner fremstilles i naturlatex, men i en række tilfælde er det ikke anført på emballagen.

Tolv af de indkøbte balloner har været screenet ved tyndtlagschromatografi (TLC) for at konstatere, hvilke acceleratortyper der har været anvendt ved vulkaniseringen.

På baggrund af disse screeninger og mængden af ekstraheret stof blev der udvalgt fire balloner til analyse for nitrosaminer og nitroserbare stoffer efter DS/EN 12868, "Børneomsorgsartikler. Metoder for bestemmelse af frigivelse af N-nitrosaminer og N-nitroserbare stoffer fra flaske- og narresutter af elastomer eller gummi", ligesom der blev analyseret for frigivelse af flygtige stoffer fra ballonerne ved 80 °C. Endvidere blev tre balloner udvalgt til test for biotilgængelige tungmetaller efter EN 71-3 "Safety of Toys - Migration of certain elements".

Resultatet af disse analyser var, at der med hensyn til tungmetaller ikke fandtes frigivelse sted i målelige mængder. Til gengæld afgav alle balloner nitrosaminer i koncentrationer større end accepteret for narresutter og nipler til sutteflasker. Der fandtes overraskende stor afgivelse af nitroserbare stoffer sted. I to tilfælde var indholdet så højt, at den standardiserede metode ikke inden for den i metoden angivne reaktionstid formåede at omdanne de aminer, der fandtes i størst mængde fuldstændig. Det vurderes således, at metoden giver for lave resultater for nitroserbare stoffer ved høje

aminkoncentrationer. Den oftest forekommende nitroserbare amin er ikke uventet dibutylamin, som hyppigt indgår som accelerator i vulkaniserede latexprodukter i form af zinksaltet af dibutyldithiocarbaminsyren. Dernæst følger zinksaltet af dimetyldithiocarbamat, som ofte anvendes i kombination med zinksaltet af dibutyldithiocarbamin syren.

I Tyskland er der fastlagt grænseværdier for afgivelse af nitrosaminer og nitroserbare stoffer fra balloner.

De analyserede balloner overholdt alle en grænseværdi på 0,2 mg/kg for migration af nitrosaminer efter DS/EN 12868, men kun en af de fire analyserede balloner overholdt kravet til nitroserbare stoffer på 2 mg/kg. Denne ballontype bar TÜV kvalitetsmærke.

Ved 150 °C blev der for de fire udvalgte balloner udført en analyse af de flygtige stoffer, der dannes ved sønderdeling af gummikemikalier. Det er en meget stor skare af forskellige nedbrydningsprodukter fra de kemiske stoffer i ballonerne. Denne analyse er brugt til at understøtte resultaterne af den tyndtlagschromatografiske screening.

Der blev konstateret afgang af flere sundhedsproblematisk organiske stoffer fra en ballon indkøbt i en discountbutik. De øvrige tre ballontyper gav ikke afgang af disse forbindelser.

Ved headspace ved 80 °C af de fire balloner blev der konstateret afgang af carbondisulfid fra alle de analyserede balloner. For ballonen indkøbt i discountbutikken, var der tillige afgang af dibutylamin og BHT (antioxidant).

1 Indledning

Balloner er et yndet legetøj blandt børn, og der findes mange forskellige balloner på markedet. Selvom balloner ikke er beregnet til børn under tre år, er det sandsynligt, at små børn kommer i kontakt med balloner. Under alle omstændigheder vil de fleste balloner blive pustet op, og det kan være af børn.

Langt de fleste balloner fremstilles i naturlatex.

Der er særlig fokus på afgivelse af nitrosaminer fra balloner, idet flere undersøgelser har vist, at der afgives kræftfremkaldende nitrosaminer ved migrationstests til kunstigt spyt. Nitrosaminerne dannes fra omdannelsesprodukter i form af sekundære aminer fra de anvendte vulkaniseringsacceleratorer.

Andre stoffer kan også være problematiske; det gælder thiuram-acceleratorerne og mercaptobenzothiazol (MBT), som kan give type IV-allergi.

Balloner er indfarvet i forskellige farver, hvorfor farvestoffer også kan være problematiske.

Endelig er det velkendt, at proteinerne i naturlatex for en meget lille del af befolkningen kan give anledning til type I-allergi, som kan være livstruende.

Dette aspekt er ikke genstand for et nærmere studium i nærværende, begrænsede projekt, men det kan tilføjes, at det især er ved sprængning/punktering af ballonerne, at der er fare for påvirkning af proteinerne, hvis ballonerne er pudret med majsstivelse eller andre slipmidler (talkum) der tilsættes til det færdige produkt for at mindske gummiets klæbrighed.

Naturgummiet, der anvendes til fremstilling af balloner, udvindes fra træet Hevea Brasiliensis, hvorfra gummisaften tappes fra træets bark i form af latex.

Latexen stabiliseres med ammoniak for at undgå, at den koagulerer. Latex kan direkte efter tilsætning af dispergerede gummikemikalier anvendes til fremstilling af balloner eller andre dyppede produkter (eksempelvis suttonipler, handsker og kondomer). Ofte sker der en prævulkanisering ved opvarmning af latexopløsningen til 60-70 °C i en kortere periode (ca. 6 timer). Latexen, der anvendes, har typisk et tørstofindhold på 60 % w/w.

1.1 Nitrosamindannelsen

Nitrosaminer kan dannes oxidativt ud fra de aminer, der kan fraspaltes fra de anvendte thiuram-ultraacceleratorer under vulkaniseringen af naturlatex.

De mest brugte acceleratorer for dyppede latexprodukter er følgende:

- Zink dimethyldithiocarbamat ZDMC
- Zink diethyl dithiocarbamat ZDC

- Zink di-n-butyl dithiocarbamat ZDB
- Zink ethylphenyl dithiocarbamat ZEPC
- Zink dibenzyl dithiocarbamat ZBED
- Zink pentamethylen dithiocarbamat ZPD

De hyppigst anvendte accelerators er salte af dithiocarbaminsyre i form af zink dimethyldithiocarbamat, zink diethyldithiocarbamat og zink di-n-butyl dithiocarbamat i nævnte rækkefølge.

Under vulkaniseringen sker der bl.a. fraspaltning af carbondisulfid under frigørelse af de sekundære aminer, der indgår i acceleratorsene:

- Dimethylamin
- Diethylamin
- Di-n-butylamin
- Diethylphenylamin
- Dibenzylamin

I nærvær af nitroserende stoffer (NOX) kan alle fem sekundære aminer danne nitrosaminer.

Nitrosaminen fra dibenzylamin betragtes bl.a. på grund af den ringe flygtighed som relativt uproblematisk i sundhedsmæssig henseende, men den er en af de nitrosaminer, der skal kvantificeres efter DS/EN 12868.

Der er også mulighed for dannelse af nitrosaminer fra andre accelerators eller svovldonorer, der kan indgå i latexrecepten.

Det gælder for dimethylthiuram mono- og disulfid, diethylthiuram mono- og disulfid samt 4,4'-dithiomorpholin.

2-Morpholino-benzothiazol sulfenamid er en sulfenamid-accelerator, der også kan give anledning til dannelse af nitrosoforbindelsen af morpholin.

MBT er en mercaptothiazol-accelerator, der må betegnes som en mediestærk accelerator, og som også finder anvendelse som accelerator i naturgummilatex.

Den anvendes ved dypede produkter sammen med ultraaccelerators af thiocarbamat- eller thiuramtypen for at give større processikkerhed.

Endvidere bliver MBT i stigende grad anvendt inden for fremstilling af tekniske gummiprodukter, fordi det er en af de få acceleratortyper, der ikke afgiver nitrosaminer under vulkaniseringen.

1.2 Regler / anbefalinger om grænseværdier for nitrosaminer og nitroserbare stoffer i naturlatexbaserede produkter på baggrund af laboratorieundersøgelser m.m.

Der eksisterer ikke en egentlig lovgivning for balloner som der gør for nipler til narresutter eller til sutteflasker udover i Tyskland. Balloner, der markedsføres og sælges i Tyskland skal således overholde de tyske grænseværdier sat for forbrugerprodukter efter BgVV anbefaling XXI.

Ifølge BfR "Bewertung von Nitrosaminen in Luftballons" (ref. 4) har man i Tyskland på baggrund af eksponeringsscenerier fastlagt en maksimal afgivelse af nitrosaminer fra balloner på 0,2 mg/kg og på 2 mg/kg for nitroserbare stoffer.

EU har regler for frigivelse af nitrosaminer og nitroserbare stoffer fra narresutter og nipler til sutteflasker. Ifølge EU direktiv 93/11/EEC må der ikke frigives nitrosaminer og nitroserbare stoffer fra narresutter eller nipler til sutteflasker i større mængder end 10 µg pr. kg gummi for nitrosaminer og 100 µg pr. kg gummi for nitroserbare stoffer til kunstigt spyt (DS/EN 12868). I USA er grænseværdierne for nitrosaminer og nitroserbare stoffer ved en dichlormethan-ekstraktion på 100 µg pr. kg for narresutter og nipler til sutteflasker.

En tysk undersøgelse har vist, at for 81 % af de i 2001 undersøgte balloner var frigivelse af nitrosaminer og nitroserbare stoffer (nitrosamin precursors) til kunstigt spyt efter EN 12 868 (1 time ved 40 °C) højere end de grænseværdier der gælder for sutter og nipler til sutteflasker.

I en undersøgelse gennemført i 2003 var der ud af 14 undersøgte balloner kun en, der var under grænsen på 10 µg pr. kg for nitrosaminer.

De nitrosaminer, der blev fundet i undersøgelsen, var N-dimethylnitrosamin (97 % af ballonerne), N-dibutylnitrosamin (93 % af ballonerne) og diethylnitrosamin (34 % af ballonerne). I 9 % af ballonerne fandtes endvidere N-nitrosomorpholin.

At man i undersøgelsen finder de tre førstnævnte typer af nitrosaminer kan ikke overraske, da de mest brugte acceleratorer i naturlatex netop er i stand til at danne disse nitrosaminer. Fundet af N-nitrosomorpholin i 9 % viser, at morpholin-derivater også finder en vis anvendelse enten som svovldonor eller som accelerator (sulfenamidtyper).

Ifølge ref. 3 er der kommet svar fra den europæiske industri på forslag til ændringer i legetøjsdirektivet vedrørende nitrosaminer i balloner. I svaret anføres det, at industrien er klar over betænkelighederne ved nitrosaminer i balloner, men at der i øjeblikket ikke er nogen tilgængelig teknologi, som kan eliminere nitrosaminer fuldstændigt på tidspunktet for salg. Det fremføres, at såfremt der kommer et totalt forbud mod nitrosaminer i balloner, vil det mærkbart ramme ballonindustrien i Europa og i værste tilfælde nedlægge den.

2 Kortlægning af balloner på markedet

Kortlægningen af markedet for balloner er sket ved at besøge en række butikstyper.

Kortlægningen har haft til formål at konstatere, hvilke fabrikater af legetøjsballoner der sælges til forbrugerne.

Følgende typer af butikker har været besøgt:

- Legetøjsbutikker
- En butik med spøg- og skæmtartikler
- Supermarkeder
- Et stormagasin
- En boghandel
- En discountbutik

Endvidere er der rettet henvendelse til en virksomhed i Danmark, der fremstiller balloner her i landet.

Der er indkøbt to eksemplarer af de forskellige ballontyper, der findes på markedet, idet det ene eksemplar fremsendes til Miljøstyrelsen.

Der er i denne fase søgt yderligere oplysninger hos grossister og producenter om ballonerne med hensyn til, hvilke acceleratorer der har været anvendt, og om der findes certifikater på ballonerne med hensyn til overholdelse af evt. myndighedskrav.

På baggrund af Teknologisk Instituts tidligere erfaringer med hensyn til oplysninger om indholdsstoffer i forbrugerprodukter, var det på forhånd forventet, at sådanne oplysninger er vanskelige at fremskaffe - ikke mindst fra Fjernøsten, hvor de fleste balloner antages at blive produceret.

Henvendelser til importører eller distributører til detailhandelen bekræfter denne forventning, idet det generelle billede er, at man med hensyn til kemisk sammensætning af ballonlatexen ikke har kendskab til, hvilke acceleratorer eller andre kemikalier der er tilsat til ballonerne.

Linket til produktionen af balloner i Fjernøsten kan gå via en Europæisk grossist/indkøber i et andet EU-land, eksempelvis Tyskland.

3 Indkøbte balloner

Der er i alt blevet indkøbt 20 forskellige balloner til projektet. Ballonerne blev indkøbt i legetøjsbutikker, supermarkeder, et stormagasin, en boghandel og en spøg- og skæmtbutik samt i en discountbutik. Det blev samtidig noteret, hvilke oplysninger i form af CE mærkning, advarsler om brug og anden forbrugerinformation der var på emballagen. Dette fremgår af Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Indkøbte balloner

Produkt nr.	Butikstype	Forbrugeroplysninger	Note
1	Legetøjsbutik	CE-mærket, advarsel < 8 år (bl.a. på dansk). Ikke for 0-3 år, indeholder små dele. Naturlatex	Figurballoner i forskellige farver (40 stk.)
2	Legetøjsbutik	CE-mærket, advarsel for børn under 8 år. Advarselsskilt 0-8 år	Funny face balloner (6 stk.)
3	Legetøjsbutik	CE-mærket, advarsel på dansk for børn under 8 år. Advarselsskilt 0-8 år, naturlatex, ballonpumpe anbefales	Ass. balloner i forskellige farver (20 stk.)
4	Legetøjsbutik	CE-mærket, advarsel på dansk for børn under 8 år. Advarselsskilt 0-8 år, naturlatex, ballonpumpe anbefales	Modellerballoner med vedlagt ballonpumpe. Forskellige farver (15 stk.)
5	Legetøjsbutik	CE-mærket, advarsel < 8 år (bl.a. på dansk). Ikke for 0-3 år, naturlatex, ballonpumpe anbefales	Rød, gul og grøn (3 stk.)
6	Legetøjsbutik	CE-mærket, advarsel < 8 år (bl.a. på dansk). Ikke for 0-3 år, naturlatex, ballonpumpe anbefales	Metalliserede balloner (8 stk.)
7	Legetøjsbutik	CE-mærket, advarsel < 8 år (bl.a. på dansk). Ikke for 0-3 år, naturlatex, ballonpumpe anbefales	Metalballoner i rød og hvid (10 stk.)
8	Supermarked	CE-mærket, advarsel < 8 år (bl.a. på dansk). Ikke for 0-8 år advarselsskilt, naturlatex,	Metalballoner i blå, grå og grøn (8 stk.)
9	Supermarked	Ikke CE-mærket. Tekstet ikke egnet for børn under tre år	Pink og lilla ballon (2 stk.). Sandsynligvis i naturlatex, men ikke mærket hermed.
10	Supermarked	CE-mærket, advarsel < 8 år (bl.a. på dansk). Ikke for 0-8 år, advarselsskilt	Balloner i fire farver (8 stk.). Det er anført, at det er på basis af naturlatex, dog ikke på dansk
11	Legetøjsbutik	CE-mærket, advarsel i tekst for < 8 år, men ikke på dansk, advarselssymbol for 0-8 år	Balloner i tre farver (6 stk.). Sandsynligvis i naturlatex, men ikke mærket hermed
12	Stormagasin	CE-mærket, advarsel < 8 år (bl.a. på dansk) Ikke for 0-8 år advarselsskilt, Naturlatex,	Figurballoner i forskellige farver (10 stk.)
13	Stormagasin	CE-mærket, advarsel kun i tekst for børn under 8 år	Balloner i forskellige farver (50 stk.), sandsynligvis i naturlatex, men ikke mærket hermed
14	Supermarked	CE-mærket, advarsel bl.a. på dansk for børn under 8 år, ingen advarselssymbol	Balloner i forskellige farver (50 stk.), sandsynligvis i naturlatex, men ikke mærket hermed

Produkt nr.	Butikstype	Forbrugeroplysninger	Note
15	Spøg og Skæmt	Ikke CE-mærket, advarselsskilt for 0-3 år. Advarsel for børn under 8 år bl.a. på dansk, Balloner må ikke puttes i munden. Må kun pustes op med en ballonpumpe	Balloner i flere farver (13 stk.)
16	Discountbutik	CE-mærket, advarselsskilt 0-3 og som tekst ikke for børn under tre år	Røde balloner. Sandsynligvis i naturlatex, men ikke mærket hermed
17	Boghandel	Ikke CE-mærket, dog teksten ikke egnet for børn under 3 år	Runde balloner i hvid og rød farve (10 stk.). Sandsynligvis i naturlatex, men ikke mærket hermed
18	legetøjsbutik	CE-mærket, teksten ikke for børn under 3 år, indeholder små dele	Selvoppustelig metalliseret ballon (1 stk.). Næppe naturlatexbaseret
19	Supermarked	CE-mærket, advarsel < 8 år (ej på dansk) Ikke for 0-3 år, Tüv Q-mærke	Blå, gul, rød (6 stk.)
20	Supermarked	CE-mærket, advarsel < 8 år (ej på dansk) Ikke for 0-3 år, Tüv Q-mærke	Orange, gul, rød (6 stk.)

4 Udvalgelse af balloner til analyse

Der er udvalgt tolv balloner til en indledende tyndlagschromatografisk (TLC) screening for acceleratorer. Følgende blev valgt ud:

Ballon nr. 1, 3, 6, 8, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17 og 20.

Prioriteringen har været:

- Ballonen skal være fremstillet eller formodet fremstillet i naturlatex
- De udvalgte balloner skal repræsentere balloner fremstillet i både Danmark og udlandet
- Der skal indgå såvel discountballoner som lidt mere luksusprægede balloner
- Der skal indgå balloner, som i særlig grad appellerer til børn under 8 år

På baggrund af resultaterne af TLC-screeninger udvælges 4 forskellige balloner til analyse for nitrosaminer og nitroserbare stoffer efter analysemetode DS/EN 12868 "Børneomsorgsartikler. Metoder for bestemmelse af N-nitrosaminer og N-nitroserbare stoffer fra flaske- og narresutter af elastomerer eller gummi". 1. udgave 2000-01-21.

Følgende blev valgt ud på baggrund af TLC-resultaterne og ekstraktionsudbytte til dichlormethan:

Ballon nr. 3, 6, 16 og 20.

Endvidere blev der udvalgt tre typer balloner til tungmetalanalyse efter DS/EN 71-3 "Legetøj-Sikkerhedskrav – Del 3: Migration af særlige stoffer".

Følgende blev valgt:

Ballon nr. 10 gul, nr. 16 rød og nr. 20 orange.

Valget er sket ud fra følgende kriterier:

- Orange, gule og røde farver kan være cadmiumbaserede
- En af ballontyperne er et discountprodukt, som ikke overholder kravene til CE-mærkning, men alligevel er CE-mærket.
- Et af produkterne er illustreret med kendte tegneseriemotiver og mærket med TÜV-kvalitetsmærke.

Endvidere blev der udvalgt fire ballontyper til GC/MS-screening for nedbrydningsstoffer fra acceleratorerne efter de metoder, Teknologisk Institut har anvendt ved tidligere forbrugerproduktundersøgelser. Valget er det samme som for balloner til analyse for nitrosaminer og nitroserbare stoffer, dvs. ballon nr. 3, 6, 16 og 20. Analyserne er sket på en headspace ved henholdsvis 80 °C og 150 °C.

5 Screeningsanalyser ved TLC

5.1 Prøveforberedelse og analysemetode

5.1.1 Indledning

Tyndtlagschromatografi (TLC) er en foretrukken chromatografisk metode til bestemmelse af, hvilke acceleratorer der har været brugt ved vulkanisering af gummi, såvel vulkaniseret som uvulkaniseret. Metoder til bestemmelse af de anvendte acceleratorer er bl.a. standardiseret i ISO 10398 "Rubber – Identification of accelerators in cured and uncured compounds" (1998) og "Kunststoffe im Lebensmittelverkehr" XXI BII, 2.5.

En vigtig begrundelse for at anvende TLC til analyse for acceleratorer i gummi er, at acceleratorerne ved højere temperatur undergår sønderdeling og derfor ikke umiddelbart kan analyseres ved gaschromatografi. Det er også almindeligt at anvende zinksalte af dithiocarbaminsyrer, hvilket også gør HPLC mindre attraktiv som analysemetode. Endelig er der mulighed for at spraye TLC-pladerne med reagenser, der giver farve efter den anvendte stofklasse.

5.1.2 Prøveforberedelse

Ekstraktionen af acceleratorer er foretaget ved afvejning af 3 g ituklippet ballon og ekstraktion med 50 ml dichlormethan 1 time på ultralydbad. Solventet dekanteres fra, og der skylles efter med 25 ml dichlormethan. Proceduren gentages, og ekstrakterne samles og inddampes. Inddampningsresten reopløses i 2 ml dichlormethan til TLC-analysen. Mængden af inddampningsrest fremgår af tabellen.

Tabel 5.1 Inddampningsrest fra dichlormethanekstraktion

Ballon nr.	1	3	6	8	10	11	13	14	15	16	17	20
%w/w	4,9	4,9	3,2	2,7	4,2	3,0	3,3	3,7	5,0	5,7	2,9	4,0

5.1.3 TLC-analyse

Som elueringsvæske blev anvendt en blanding af hexan, toluen og methanol i forholdet 30:58:12.

Til visualisering blev anvendt UV-lys, 1 % kobbersulfatopløsning og joddampe.

Der blev anvendt silica TLC-plader fra Merck (Artikel 1.11798) 20 cm x 20 cm Silica 60 F 254 med koncentrationszone. Der blev påsat 5 µl af opkoncentrerede ekstrakter af prøverne og af fremstillede standarder. Eluering af påsatte prøver og standarder skete over en strækning på 12 cm fra startzonen.

Der blev anvendt de i tabellen anførte referencestoffer i en koncentration på 1 %. Referencerne blev opløst i dichlormethan, acetone eller en blanding heraf.

Tabel 5-2 Anvendte referencestoffer ved TLC-screeningen.

Referencestof	Forkortelse	CAS nr.
4,4-Dithiodimorpholin	DTDM	103-34-4
Dibenzothiazolyl disulfid	MBTS	120-78-5
2-Mercaptobenzothiazol	MBT	149-30-4
N-Morpholinyl-2-benzothiazol sulfenamid	MBS	102-77-2
Tetramethyl thiurammonosulfid	TMTM	97-74-5
Zink dibenzyl dithiocarbamat	ZBEC	14726-36-4
Zink dibutyl dithiocarbamat	ZDBC	136-23-2
Zink diethyl dithiocarbamat	ZDEC	14324-55-1
Zink dimethyl dithiocarbamat	ZDMC	137-30-4

5.1.4 Resultater af TLC-screeningerne

Tabel 5-3 Oversigtsskema TLC-screeninger

Ballon no.	Resultat
1	ZDBC, (ZBEC), ZDMC
3	ZDBC (ZBEC), ZDMC
6	ZDBC (ZBEC), ZDMC
8	ZDBC (ZBEC)
10	ZDBC (ZBEC)
11	ZDBC (ZBEC)
13	ZDBC (ZBEC), ZDMC
14	ZDBC (ZBEC), ZDMC
15	ZDBC (ZBEC)
16	ZDBC (ZBEC)
17	ZDBC (ZBEC)
20	ZDBC (ZBEC), ZDMC

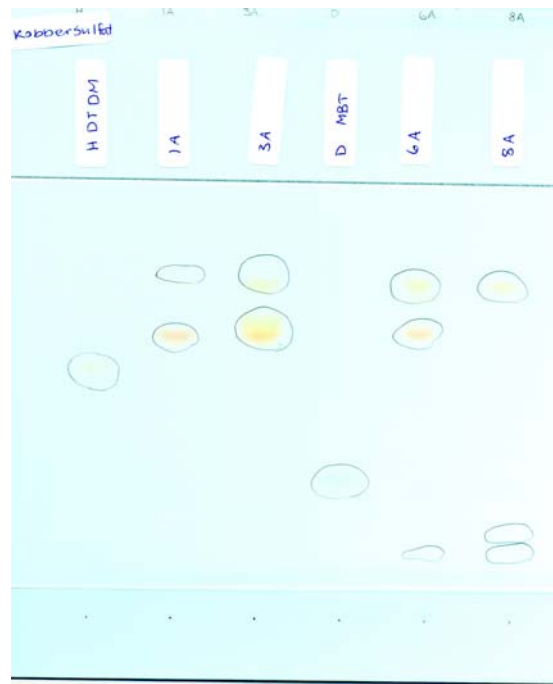
Det er ikke muligt i det chromatografiske system at skelne mellem zinksaltene af dibenzyl dithiocarbamat (ZBEC) og af dibutyl dithiocarbamat (ZDBC), da de har samme R_f -værdi (R_f -værdien fås ved at dividere stoffets position i chromatogrammet med den totale mulige løbslængde (12 cm)).

Ud fra litteraturen er det overvejende sandsynligt at det i alle tilfælde drejer sig om ZDBC enten baseret på di-n-butylamin eller di-isobutylamin.

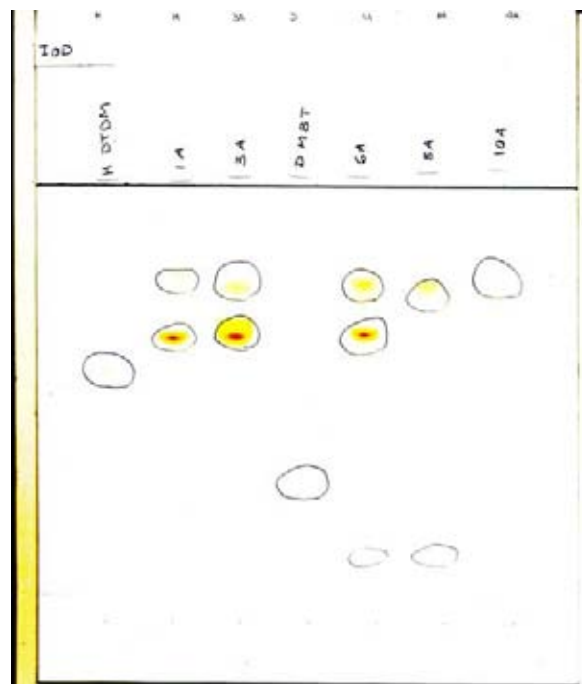
ZDBC må ifølge FDA (Food and Drug Administration, USA) anvendes i mængder op til 1,5 % i produkter beregnet til gentagen kontakt med fødevarer. Der er tilsvarende grænser i Kunststoffe im Lebensmittelverkehr på 1,2 % for zink-dialkyldithiocarbamat acceleratorer.

Der er ved TLC-screeningen ikke med sikkerhed påvist nogen af de øvrige referencestoffer, der har været anvendt ved screeningen. Det gælder for 2-MBT og MBS og for thiurammono og disulfiderne baseret på dimethyl-, diethyl- og dibutylamin.

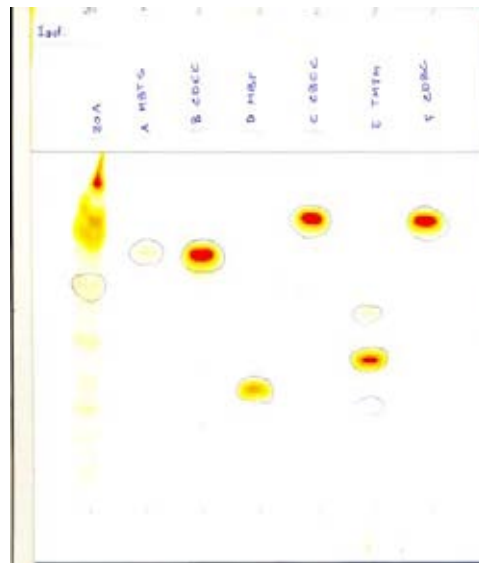
Eksempler på TLC-chromatogrammer er vist nedenfor:



Figur 5.1 TLC af ballion nr. 1, 3, 6 og 8. Fremkaldelse kobbersulfat



Figur 5.2 TLC af ekstrakt fra ballion 1, 3, 6, 8 og 10. Fremkaldelse Iod



Figur 5.3 TLC af ball 10 og en række referencestoffer. Fremkaldelse iod.

Der er individuelle forskelle på TLC-chromatogrammerne for ballonerne. Dels kan der i nogle erkendes farvestoffer, dels er der stoffer med en relativ lav R_f -værdi og dels sker der farvereaktion ved kobbersulfatfremkaldelsen, som tyder på at der er et stof med samme R_f -værdi som zinksaltet af dimetyldithiocarbamat (ballon nr. 1, 3 og 6), som giver en anden farvetoning (rødlig i stedet for gulgrøn).

6 Supplerende identifikation ved GC/MS-headspaceanalyse

6.1 Verifikation ved GC/MS-headspaceanalyse ved 150 °C

6.1.1 Indledning

Da der ved tyndtlagschromatografi ikke sker en entydig identifikation af acceleratorerne, er der foretaget en headspaceanalyse ved GC/MS ved 150 °C på de balloner, der er udvalgt til analyse for nitrosaminer og nitroserbare stoffer. Ved denne temperatur sker der spaltning af acceleratorerne, og nedbrydningsprodukterne kan give oplysning om, hvilke acceleratortyper der har været anvendt.

6.1.2 Metode

Analysen foretages ved GC/MS direkte på en headspace ved 150 °C efter en times eksponering. De mange stoffer, der dannes ved analysen, er ikke bestemt kvantitativt. I stedet er resultaterne bestemt ved arealprocenterne i chromatogrammet.

6.1.3 Resultater af verifikationsanalysen

De mange organiske forbindelser, der detekteres ved GC/MS-verifikationsanalysen ved 150 °C, fremgår af Tabel 6.1.

Tabel 6.1 Headspace 150 °C af 4 udvalgte balloner

Ballon nr.		3	6	16	20
Stof	CAS-nr.	Areal %			
Ethanol	64-17-5	-	-	0,58	0,25
Dimethylamin	124-40-3	-	0,27	-	-
Acetone	67-64-1	4,57	4,35	6,86	4,16
Carbondisulfid	75-15-0	8,95	20,98	11,25	3,29
2-methylpropenal	78-84-2	-	0,71	0,85	0,17
Methacrolein	78-85-3	3,37	3,07	3,84	3,17
Methylvinylketon	78-94-4	5,92	4,05	2,44	3,19
Eddikesyre	64-19-7	-	0,85	-	-
Butanal	123-72-8	<1	-	5,44	0,72
2-methylfuran	534-22-5	1,84	3,81	4,86	1,69
3-methylbutanal	590-86-3	-	0,95	1,2	0,27
Benzen	71-43-2	-	-	2,44	-
Hydroxyacetone	116-09-6	1,65	0,77	-	0,3
Ethylenglycol	107-21-1	4,04	14,27	-	1,31
N,N-dimethylthioacetamid	631-67-4	-	0,31	-	-
Pentanal	110-62-3	1,01	-	0,8	-

Ballon nr.		3	6	16	20
Stof	CAS-nr.	Areal %			
Propylenglycol	57-55-6	1,17	-	-	-
?, måske 3-methyl-1,4-heptadien eller 2,4-heptadienal	1603-01-6	4,5	3,08	2,82	3,24
Pyrrol	109-97-7	-	-	0,59	-
Dimethylcyanamid	1467-79-4	0,6	0,46	0,22	-
Dimethylformamid eller 2-butanamin	68-12-2	2,91	3,52	0,53	0,54
Ethylacetat	141-78-6	1,77	1,11	-	-
Hexanal	66-25-1	1,29	0,94	1,23	0,74
2-methyl-pyridin + isomer	109-06-8 108-99-6	-	-	0,61	-
Methyl-pyrazin	109-08-0	-	-	0,44	-
2-methylpyrrol	636-41-9	0,72	0,39	0,48	0,12
Chlorbenzen	108-90-7	-	-	0,5	-
N,N-dimethylacetamid	127-19-5	-	0,91	-	-
?, 6,10-dimethyl-5,9-dodecadien-2-on eller lign.	1000132-10-9	1,31	-	-	-
1-(1-cyclohexen-1-yl)-ethanon	932-66-1	-	0,39	-	3,19
5-methyl-3-methylen-5-hexen-2-on	51756-18-4	4,59	2,82	2,77	-
? Cyklisk alkan/alken		-	3,98	-	-
2-hexen-1-ol acetat	2497-18-9	-	-	1,14	0,73
N-butyliden-1-butanamin	4853-56-9	-	-	0,24	-
? Måske forgrenet alken		-	-	-	4,41
3,5,5-trimethylhexanal	5435-64-3	-	-	-	4,11
?, forgrenede alkaner C ₁₀ -C ₁₅		-	-	-	29,1
Ethylmethylbenzen isomer	611-14-3 98-82-8				0,87
Dimethyl-pyrazin	123-32-0 108-50-9			0,53	
Dibutylamin	111-92-2			12,47	
Phenol	108-95-2			0,62	
2-pentylfuran	3777-69-3			0,46	
Anilin	62-53-3			3,36	
?, måske dimethylnitrosamin	62-75-9	0,83		0,64	
?, 2-methyl-2-buten-1-ol	4675-87-0	8,67			
Benzaldehyd	100-52-7	2,53	1,33		
Trimethylbenzen	108-67-8 526-73-8	0,68			
? Måske 4,4-Dimethyl-1-hexen	1647-08-1	1,75			
N,N-dimethylthioformamid	758-16-7	3,27	2,1		
Dihydro-5-ethenyl-5-methyl-2-(3H)-furanon	1073-11-6	8,01	3,85	2,94	5,12
1-methyl-3-propylbenzen + isomer	1074-43-7				5,18
Undecan	1120-21-4	1,62	0,91	-	10,75
Methylanilin	100-61-8 95-53-4	-	0,66	-	-
Acetophenon	98-86-2	0,73	-	-	-
Dodecan	112-40-3	0,63	0,26	-	2,75
1,2,3,4-tetrahydronaphthalen	119-64-2	-	-	-	0,33
dibutylnitrosamin	924-16-3	-	-	0,54	-

Ballon nr.		3	6	16	20
Stof	CAS-nr.	Areal %			
benzothiazole	95-16-9	2,23	1,23	-	-
N,N-dibutylformamid	761-65-9	1,03	-	2,95	0,13
BHT	128-37-0	0,99	0,34	10,95	0,2
Hexadecen	629-73-2	6,43	-	-	-
?, Måske 3-eicosen	74685-33-9	0,96	0,56	0,37	-
Total % integrerede toppe		91	83	88	90

Som det fremgår af Tabel 6.1, er der tale om mange forskellige stoftyper. Nogle stammer fra de anvendte acceleratorer, andre kan have deres oprindelse fra de anvendte farvestoffer. Ballon nr. 16 er den af ballonerne, der afgiver flest forskellige stoffer til headspacen, bl.a. chlorbenzen, benzen, anilin og dibutylnitrosamin. Disse stoffer afgasses ikke i målelige mængder fra de tre andre balloner. Ballon nr. 16 er en repræsentant for ballon indkøbt i discountbutik.

Der afgasses carbondisulfid fra alle prøver, men mest fra ballon nr. 6 og mindst fra ballon nr. 20.

Der afgasses N,N-dibutylformamid fra ballon nr. 3, 16 og 20. Det er et typisk omdannelsesprodukt for zinksaltet af dibutyldithiocarbamat. Ballon nr. 16 afgasser også dibutylamin og den tilsvarende nitrosoforbindelse. Dimethylamin afgasses fra ballon nr. 6 og dimethylformamid fra alle fire balloner. Det er typisk nedbrydningsprodukt fra derivater af dimetyldithiocarbaminsyre.

6.2 Headspaceanalyse ved 80 °C

Der er foretaget analyse af afgangningen af stoffer i headspacen ved 80 °C. Ved denne temperatur vil der kun kunne finde en beskedne nedbrydning sted af de tilsatte gummikemikalier. Resultaterne af analysen fremgår af Tabel 6.2.

Tabel 6.2 Koncentration af flygtige stoffer i headspace ved 80 C i µg

Kemisk betegnelse	CAS-nr.	Ballon nr. 3	Ballon nr. 6	Ballon nr. 16	Ballon nr. 20
Carbondisulfid	75-15-0	0,13	2,1	0,61	0,12
Dibutylamin	111-92-2	Ikke påvist	Ikke påvist	0,16	Ikke påvist
BHT	128-37-0	Ikke påvist	Ikke påvist	2,8	Ikke påvist
1,2-ethandiol	107-21-1	Ikke påvist	1,2	Ikke påvist	Ikke påvist
kulbrinter		Ikke påvist	Ikke påvist	Ikke påvist	14

Som det fremgår af Tabel 6.2, er det ganske få kemiske stoffer, der afgasser ved 80 °C. Fra tidligere undersøgelser vides det, at carbondisulfid og dibutylamin er nedbrydningsprodukter fra zink dibutyldithiocarbamat, og at de begge forekommer i gummiet på trods af carbondisulfids lave kogepunkt. BHT er en hyppigt anvendt og relativt flygtig antioxidant og 1,2-ethandiol må betragtes som et dispergeringsmiddel/hjælpestof. Kulbrinteafdamningen kan stamme fra de anvendte trykfarver.

Der er god overensstemmelse mellem resultaterne for afgangning ved 80 °C og ved 150 °C, idet den relative mængde af detekterede flygtige forbindelser, der konstateres ved den lave temperatur, afspejles i chromatogrammerne.

7 Analyse for nitrosaminer og nitroserbare stoffer

Ballon nr. 3, 6, 16 og 20 blev udvalgt til analyse for nitrosaminer og nitroserbare stoffer efter DS/ EN 12 868, der som tidligere nævnt anvendes ved analyse af sutter og nipler til sutteflasker. Udvælgelsen skete på baggrund af TLC-screeningerne og ekstraktionsudbytterne til dichlormethan.

I standarden er listet 11 nitrosaminer, der betragtes som sundhedsmæssigt betænkelige i de nævnte to produkter. Nedenfor er listet de nitrosaminer, der er fundet i de analyserede balloner med angivelse af koncentrationer. TIC er en forkortelse for total ion current (den totale ionstrøm) ved den massespektroskopiske detektion.

Tabel 7.1 Afgivelse af udvalgte nitrosaminer - Ballon nr. 3

	CAS-nr.	Afgivelse i mg/kg (%RSD)	Detektionsgrænse mg/kg
N-nitroso-dimethylamin	62-75-9	0,03* (10)	0,004
N-nitroso-ethylmethylamin	10595-95-6	-	0,005
N-nitroso-diethylamin	55-18-5	-	0,004
N-nitroso-dipropylamin	621-64-7	-	0,005
N-nitroso-dibutylamin	924-16-3	0,08 (14)	0,004
N-nitroso-pyrrolidin	930-55-2	-	0,007
N-nitroso-morpholin	59-89-2	-	0,007
N-nitroso-piperidin	100-95-4	0,003**	0,002
N-nitroso-diphenylamin	86-30-6	-	0,004
Total		0,08-0,11	

* Maksimal afgivelse. Fuldstændig karakterisering umuliggjort pga. sammenfaldende toppe i TIC af ekstraktet.

** Maksimal afgivelse. Kun detekteret i en af de to dobbeltbestemmelser.

Tabel 7.2 Afgivelse af udvalgte nitroserbare forbindelser - ballon nr. 3

	CAS-nr.	Afgivelse i mg/kg (%RSD)	Detektionsgrænse mg/kg
N-nitroso-dimethylamin	62-75-9	2,8 (2)	0,004
N-nitroso-ethylmethylamin	10595-95-6	-	0,005
N-nitroso-diethylamin	55-18-5	-	0,004
N-nitroso-dipropylamin	621-64-7	-	0,005
N-nitroso-dibutylamin	924-16-3	8,1 (25)	0,004
N-nitroso-pyrrolidin	930-55-2	-	0,007
N-nitroso-morpholin	59-89-2	-	0,007
N-nitroso-piperidin	100-95-4	0,01* (2)	0,002
N-nitroso-diphenylamin	86-30-6	-	0,004
Total		10,9	

*Maksimal afgivelse. Fuldstændig karakterisering umuliggjort pga. sammenfaldende toppe i TIC af ekstraktet.

Tabel 7.3 Afgivelse af udvalgte nitrosaminer - Ballon nr. 6

	CAS-nr.	Afgivelse i mg/kg (%RSD)	Detektionsgrænse Mg/kg
N-nitroso-dimethylamin	62-75-9	0,02* (2)	0,004
N-nitroso-ethylmethylamin	10595-95-6	-	0,005
N-nitroso-diethylamin	55-18-5	-	0,004
N-nitroso-dipropylamin	621-64-7	-	0,005
N-nitroso-dibutylamin	924-16-3	0,006; 0,01**	0,004
N-nitroso-pyrrolidin	930-55-2	-	0,007
N-nitroso-morpholin	59-89-2	-	0,007
N-nitroso-piperidin	100-95-4	-	0,002
N-nitroso-diphenylamin	86-30-6	-	0,004
Total		0-0,03	

* Maksimal afgivelse. Fuldstændig karakterisering umuliggjort pga. sammenfaldende toppe i TIC af ekstraktet.

** Maksimal afgivelse. Dobbeltbestemmelser afviger mere end 25 %.

Tabel 7.4 Afgivelse af udvalgte nitroserbare forbindelser - ballon nr. 6

	CAS-nr.	Afgivelse i mg/kg (%RSD)	Detektionsgrænse Mg/kg
N-nitroso-dimethylamin	62-75-9	2,7; 5,4 **	0,004
N-nitroso-ethylmethylamin	10595-95-6	-	0,005
N-nitroso-diethylamin	55-18-5	-	0,004
N-nitroso-dipropylamin	621-64-7	-	0,005
N-nitroso-dibutylamin	924-16-3	0,08; 0,12 ***	0,004
N-nitroso-pyrrolidin	930-55-2	-	0,007
N-nitroso-morpholin	59-89-2	-	0,007
N-nitroso-piperidin	100-95-4	-	0,002
N-nitroso-diphenylamin	86-30-6	-	0,004
Total		2,8-5,4	

* Maksimal afgivelse. Fuldstændig karakterisering umuliggjort pga. sammenfaldende toppe i TIC af ekstraktet.

** Dobbeltbestemmelser afviger mere end 25 %.

*** Maksimal afgivelse. Dobbeltbestemmelser afviger mere end 25 %.

Tabel 7.5 Afgivelse af udvalgte nitrosaminer - Ballon nr. 16

	CAS-nr.	Afgivelse i mg/kg (%RSD)	Detektionsgrænse mg/kg
N-nitroso-dimethylamin	62-75-9	0,02* (10)	0,004
N-nitroso-ethylmethylamin	10595-95-6	-	0,005
N-nitroso-diethylamin	55-18-5	-	0,004
N-nitroso-dipropylamin	621-64-7	-	0,005
N-nitroso-dibutylamin	924-16-3	0,02; 0,03**	0,004
N-nitroso-pyrrolidin	930-55-2	-	0,007
N-nitroso-morpholin	59-89-2	-	0,007
N-nitroso-piperidin	100-95-4	0,004* (0,5)	0,002
N-nitroso-diphenylamin	86-30-6	0,006; 0,009 ***	0,004
Total		0,03-0,04	

* Maksimal afgivelse. Fuldstændig karakterisering umuliggjort pga. sammenfaldende toppe i TIC af ekstraktet.

** Maksimal afgivelse. Dobbeltbestemmelser afviger mere end 25 %.

*** Dobbeltbestemmelser afviger mere end 25 %.

Tabel 7.6 Afgivelse af udvalgte nitroserbare forbindelser - ballon nr. 16.

	CAS-nr.	Afgivelse i mg/kg (%RSD)	Detektionsgrænse mg/kg
N-nitroso-dimethylamin	62-75-9	2,6 (13)	0,004
N-nitroso-ethylmethylamin	10595-95-6	-	0,005
N-nitroso-diethylamin	55-18-5	-	0,004
N-nitroso-dipropylamin	621-64-7	-	0,005
N-nitroso-dibutylamin	924-16-3	8,0 (7)	0,004
N-nitroso-pyrrolidin	930-55-2	-	0,007
N-nitroso-morpholin	59-89-2	-	0,007
N-nitroso-piperidin	100-95-4	-	0,002
N-nitroso-diphenylamin	86-30-6	-	0,004
Total		10,6	

* Maksimal afgivelse. Fuldstændig karakterisering umuliggjort pga. sammenfaldende toppe i TIC af ekstraktet.

Tabel 7.7 Afgivelse af udvalgte nitrosaminer - Ballon nr. 20

	CAS-nr.	Afgivelse i mg/kg (%RSD)	Detektionsgrænse mg/kg
N-nitroso-dimethylamin	62-75-9	-	0,004
N-nitroso-ethylmethylamin	10595-95-6	-	0,005
N-nitroso-diethylamin	55-18-5	-	0,004
N-nitroso-dipropylamin	621-64-7	-	0,005
N-nitroso-dibutylamin	924-16-3	-	0,004
N-nitroso-pyrrolidin	930-55-2	-	0,007
N-nitroso-morpholin	59-89-2	-	0,007
N-nitroso-piperidin	100-95-4	-	0,002
N-nitroso-diphenylamin	86-30-6	-	0,004
Total		-	

Tabel 7.8 Afgivelse af udvalgte nitroserbare forbindelser - ballon nr. 20

	CAS-nr.	Afgivelse i mg/kg (%RSD)	Detektionsgrænse mg/kg
N-nitroso-dimethylamin	62-75-9	0,6 ; 1,3 **	0,004
N-nitroso-ethylmethylamin	10595-95-6	-	0,005
N-nitroso-diethylamin	55-18-5	-	0,004
N-nitroso-dipropylamin	621-64-7	-	0,005
N-nitroso-dibutylamin	924-16-3	0,2* (20)	0,004
N-nitroso-pyrrolidin	930-55-2	-	0,007
N-nitroso-morpholin	59-89-2	-	0,007
N-nitroso-piperidin	100-95-4	-	0,002
N-nitroso-diphenylamin	86-30-6	-	0,004
Total		0,6-1,5	

* Maksimal afgivelse. Fuldstændig karakterisering umuliggjort pga. sammenfaldende toppe i TIC af ekstraktet.

Ikke uventet er det N-nitrosodibutylamin og N-nitrosodimethylamin der er de nitrosamintyper, der optræder, og de nitroserbare stoffer er ligeledes domineret af dibutylamin og dimethylamin.

Sammenligner man resultaterne med de krav, der gælder for sutter og nipler til sutteflasker, må det konstateres, at ballonerne overskrider disse krav betydeligt. Omregnet til µg/kg for den totale afgivelse af nitrosaminer og nitroserbare stoffer fås således de i tabellen angivne sumtal for indhold i de fire udvalgte balloner:

Tabel 7.9 Oversigt over den totale afgivelse af nitrosaminer og nitroserbare forbindelser i de fire undersøgte typer af balloner

Stofklasse	Ballon nr. 3 µg/kg	Ballon nr. 6 µg/kg	Ballon nr. 16 µg/kg	Ballon nr. 20 µg/kg
Nitrosaminer	80-110	0-30	30-40	< 7
Nitroserbare forbindelser	10.900	2.800-5.400	10.600	600-1.500

Det fremgår af Tabel 7.9, at ballon nr. 20 med hensyn til nitrosaminer lever op til kravene for sutter og nippler til sutteflasker. Det er muligvis også tilfældet for nr. 6. De øvrige to balloner, nr. 3 og nr. 16, ligger over grænsen på 10 µg nitrosaminer/kg for sutter og nippler til sutteflasker. Alle fire lever op til de krav Tyskland fordrer for balloner på et maksimalt indhold på 200 µg nitrosaminer/kg (0,2 mg/kg). Ballon nr. 3, 6 og 16 opfylder hverken kravene til maksimalt indhold af nitroserbare stoffer efter grænseværdierne for sutter og nippler til sutteflasker på 100 µg/kg eller de tyske krav til balloner på 2.000 µg/kg (2 mg/kg).

Det vurderes samtidig, at analysemetoden ikke giver et korrekt indhold af nitroserbare forbindelser ved de høje koncentrationer, der er tale om for ballon nr. 3 og ballon nr. 6, idet den tid, der er afsat til nitrosering af aminerne, ikke er tilstrækkelig. Det ses i chromatogrammet, ved at dibutylamin stadig optræder i chromatogrammet, selvom den er nitroserbar.

Det skal anføres, at N-nitroso-diphenylamin, som er konstateret i ballon nr. 6, anvendes som retarder ved vulkanisering af gummi (sænker reaktionshastigheden), men at den næppe bruges ved fremstilling af gummiprodukter i Europa på grund af stoffets sundhedsmæssige problematiske egenskaber (sundhedsskadelig X_n, R22, R43, R51/53, S24, S36, S60, S61).

N-nitroso-piperidin kan stamme fra anvendelsen af piperidin pentamethylen dithiocarbamat som vil fraspalte piperidin ved vulkaniseringstemperaturen.

8 Analyse for biotilgængelige tungmetaller

Resultaterne af analyse af de tre ballontyper, der var udvalgt til bestemmelse af afgang af tungmetaller efter DS/EN 71-3, fremgår af Tabel 8.1.

Tabel 8.1 Biotilgængelige tungmetaller efter DS/EN 71-3

Lab. mrk.	R32960-5	R32960-10	R32960-12	
Prøve mrk.	Ballon nr. 10	Ballon nr. 16	Ballon nr. 20	
Grundstof				Detektionsgrænse
Sb mg/kg	-	-	-	6
As mg/kg	-	-	-	2,5
Ba mg/kg	-	-	-	25
Cd mg/kg	-	-	-	5
Cr mg/kg	-	-	-	2,5
Pb mg/kg	-	-	-	9
Hg mg/kg	-	-	-	2,5
Se mg/kg	-	-	-	50
Ni mg/kg	-	-	-	2

"-" angiver mindre end detektionsgrænsen, som er 1/10 af kravværdien listet i standarden.

Ni er ikke omfattet af standarden, men blev medtaget i undersøgelsen.

Som det fremgår af Tabel 8.1, er der ikke fundet biotilgængeligt tungmetal i de undersøgte balloner, hvilket må tolkes sådan, at der ikke har været anvendt tungmetaltholdige acceleratorer (eksempelvis nikkel dithiocarbamatsalte) eller farvestoffer ved fremstillingen af ballonerne.

9 Kortfattet konklusion

For 20 forskellige typer balloner indkøbt i detailledet viste det sig, at flere af ballonerne ikke var mærket korrekt. Der var således eksempler på, at ballonerne bar CE-mærkning, selvom kravene i EN 71 "Safety of Toys" til mærkning og advarsel om brug til mindre børn ikke var overholdt.

Tre forskellige typer balloner i farverne gul, rød og orange, der blev analyseret for afgivelse af tungmetaller efter EN 71-3, viste ikke afgivelse af målelige mængder til kontaktvæsken ved en detektionsgrænse ti gange lavere end kravsværdierne.

Analyser for afgivelse af nitrosaminer og nitroserbare stoffer bestemt efter EN 12868 i fire udvalgte typer af balloner viste, at ingen af ballonerne kunne leve op til grænseværdikravene, der er gældende for sutter og nipler til sutteflasker.

Alle de fire undersøgte balloner kunne derimod overholde de krav, der foreligger i Tyskland ("Bewertung von Nitrosaminen in Luftballons", Ergänzende Stellungnahme des BfR vom 26. März) på 0,2 mg/kg for nitrosaminer.

For nitroserbare stoffer er grænseværdien 2 mg/kg. Kun en af de undersøgte ballontyper kunne overholde denne grænseværdi. Alle øvrige var over grænsen. Den ballontype, som overholdt begge krav, var ifølge emballagen kvalitetstestet af TÜV.

I sammenfatning og konklusion er der en mere detaljeret redegørelse for undersøgelsens resultat.

10 Referencer

1. Asian dipped Goods handbook and directory 2004, John S. Powath, Rubber Asia, 1.udgave 2004
2. Migration of nitrosamines from rubber products - are balloons and condoms harmful to the human health? Werner Altkofer et al. Mol. Nutr. Food Res. 2005, 49
3. Study on the Impact of the Revision of the Council Directive 88/378/EEC on the Safety of Toys, Final Report RPA Oktober 2004
4. Kunststoffe im Lebensmittelverkehr – 57. lfg. Oktober 2005, Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Bevertung von Nitrosaminen in Luftballons