

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Helene Bendstrup Klinke, ph.d., cand.scient.,

Teknologisk Institut

Birgitte Lange Winther Lund, ph.d., cand.polyt.,

Teknologisk Institut

Søren Ryom Villadsen, cand.scient., Teknologisk

Institut

Sie Woldum Tordrup, cand.polyt., Teknologisk

Institut

Gitte Tang Kristensen, cand.scient., Teknologisk

Institut

Poul Bo Larsen, cand.scient., DHI

ISBN: 978-87-93710-46-7

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. 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.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord	5
Sammenfatning og konklusion	6
Summary and conclusion	13
1. Indledning	20
1.1 Baggrund	20
1.2 Formål	20
2. Kortlægning af squishies	21
2.1 Lovgivning i relation til squishy legetøj	21
2.2 Formål og metode	22
2.3 Information indhentet ved kontakt med distributører og importører	22
2.4 Udbud af squishies og angivet målgruppe	25
2.5 Materialestype og forventet indhold af parfume og andre flygtige organiske stoffer	26
2.6 Indkøb af prøver	27
2.7 Sammenfatning af kortlægningen	29
3. Eksponeringsscenarier	30
3.1 Opstilling af eksponeringsscenarier	30
3.1.1 Vurdering af worst case-scenarie	30
3.1.2 Scenarie for typisk anvendelse	31
4. Analyser af squishy legetøj	33
4.1 Analyseprogram	33
4.2 Valg af prøver og analyser til indledende screening	34
4.3 Indledende analyser	36
4.3.1 Materialebestemmelse ved FTIR	36
4.3.2 Bestemmelse af isocyanater	37
4.3.3 Screening af indholdsstoffer ved ekstraktion og GC/MS	38
4.3.4 Screening for afgang af flygtige stoffer i klimakammer	40
4.4 Sammenfatning af resultater fra indledende analyser	42
4.5 Indledende farevurdering af screeningsresultater	43
4.6 Valg af prøver og metoder til kvantitative analyser for udvalgte stoffer	47
4.7 Kvantitativ bestemmelse af afgang i klimakammer	48
4.8 Kvantitative analyseresultater for migration til sved	54
4.9 Stoffer fundet ved afgang og indhold – sammenligning af udvalgte squishies	56
5. Risikovurdering	58
5.1 Risikovurdering af indåndingsscenarier	58
5.1.1 Farevurdering af prioriterede stoffer	58
5.1.2 Risikovurdering af eksponeringsscenarie for små børn	60
5.1.3 Risikovurdering af scenarie for større børn	65

5.2	Risikovurdering af scenarier med hudkontakt	67
5.3	Begrænsninger og usikkerheder	67
5.3.1	Eksponeringsscenario	67
5.3.2	Fastsættelse af DNEL-værdier og risikovurdering	68
5.4	Samlet konklusion, risikovurdering	69
6.	Liste over anvendte forkortelser	70
7.	Referenceliste	71
Bilag 1.	Stoffer begrænset i legetøj af gældende lovgivning	74
Bilag 1.1	Allergifremkaldende duftstoffer listet i EU's legetøjsdirektiv	74
Bilag 1.2	Begrænsninger i Legetøjsdirektivets appendiks II, tillæg C – legetøj til børn under tre år og legetøj beregnet til at komme i munden	76
Bilag 1.3	Begrænsninger iht. REACH	77
Bilag 2.	Spørgeguide anvendt til branchekontakt	78
Bilag 3.	FTIR-analyse af skummet i squishies	79
Bilag 4.	Resultater af screening af indholdsstoffer i delprøver fra otte squishies ved GC/MS	83
Bilag 4.1	Indholdsstoffer med sikker identifikation ud fra bibliotek (kategori 1)	83
Bilag 4.2	Indholdsstoffer vurderet til med relativt stor sikkerhed at være komponent, men uden direkte match fra bibliotek (kategori 2)	87
Bilag 4.3	Indholdsstoffer med usikker vurdering af identificeringen. Formentlig ikke korrekt ID. Kan være lignende molekyle eller andet (kategori 3)	89
Bilag 5.	Flygtige stoffer fra otte hele squishies målt ved klimakammertest	91
Bilag 5.1	Koncentration af carbonyler: C1-C4 aldehyder i luft: ISO 16000-3	91
Bilag 5.2	Screening af flygtige organiske stoffer (VOC) i luft: ISO 16000-6	92
Bilag 6.	Stoffer som kvantificeres i afgangstest	102
Bilag 6.1	Parfumestoffer	102
Bilag 6.2	Andre stoffer som kvantificeres i afgangstest	103
Bilag 7.	Beregning af DNEL-værdier	104

Sammenfatning og konklusion

Baggrund

Bløde skumfigurer, også kaldet squishies eller squishy legetøj er populære blandt børn (2017-2018) og findes i mange forskellige størrelser, farver og modeller. Legetøjet kan bl.a. anvendes ved, at barnet klemmer og former skumfiguren i sine hænder. Når grebet efterfølgende slippes, folder legetøjet sig ud og vender tilbage til sin oprindelige form, hvorefter figuren igen kan klemmes og formes, som en form for stressbold. Squishies anses endvidere for at være et samleobjekt, som fx udstilles på børneværelset, men som kun i mindre udstrækning anvendes som legetøj. Squishies har ofte en parfumeret eller en kemisk duft og forventes at være fremstillet af polyurethanskum (PUR), som potentielt kan indeholde en række problematiske kemiske stoffer. Der findes indtil nu kun begrænset information om, hvilke kemiske stoffer fx parfumestoffer og andre organiske forbindelser, der er indeholdt i og frigives fra squishy legetøj.

Formål

Formålet med dette projekt er at opnå viden om, hvilke organiske stoffer, herunder parfumestoffer, der afgives fra produkterne samt om eventuel afgivelse af stoffer, som giver en kemisk lugt. Det skal ligeledes vurderes, om de stoffer, der identificeres i produkterne, udgør en risiko for børn.

Resultater af kortlægning

Der er gennemført en kortlægning af squishy produkter målrettet børn, som anses for tilgængelige på det danske marked. Kortlægningen omfatter beskrivelse af typiske salgssteder, priser, produktionslande og målgruppen for squishy legetøj. En kortlægning af, hvilke kemiske stoffer produkterne kan indeholde, fx stoffer med oprindelse i den anvendte materialetype eller som er tilsat legetøjet for at opnå en bestemt duft, er ligeledes gennemført. Der er igennem enkelte danske forhandlere og deres leverandører endvidere indhentet oplysninger om, hvordan legetøjet forventes anvendt.

Udvalget af squishies tilgængelige på det danske marked er stort, og produkterne er identificeret hos en lang række forhandlere inden for fysiske danske butikker, danske netbutikker og netbutikker i ikke-EU lande. For langt størstedelen af de identificerede produkter angives Kina som produktionsland. Det angives på nogle af de indkøbte produkter, at de dufter ('scented'), og en del squishies til børn på det danske marked forventes derfor at indeholde parfumestoffer. Produkter med sammenligneligt design er fundet på markedet fra forskellige udbydere og med vidt forskellig lugt. De kontaktede distributører og importører er særlig opmærksomme på produkternes duft og indholdet af parfumestoffer og fravælger i nogle tilfælde tilsætning af parfume til produkterne.

Blandt distributører og importører har der, ud over parfumestofferne, været fokus på indholdet af ftalater, mens ingen af de kontaktede aktører har nævnt bekymring omkring indhold af stoffer, som typisk anvendes i forbindelse med fremstilling af polymermaterialet, fx eventuelle rester af de monomer, som materialet består af eller andre additiver, såsom opløsningsmidler eller opskumningsmidler, der er med til at give materialet de egenskaber, som karakteriserer squishy legetøj.

Produkterne anses for samleobjekter, og det er normalt, at børn ejer flere forskellige squishies (5-10). Børn, som samler ivrigt, kan forventes at komme endnu højere i antal (mellem 30 og op til 200 styk angives af distributører/importører for de største samlere). Den typiske anvendelse af squishies beskrives som aktiv leg, hvor produkterne klemmes, og gendannelsen af den

Indledende analyse - screening af otte udvalgte prøver

Analyseprogram

De otte produkter udvalgt til indledende screening blev analyseret for indholdsstoffer ved GC/MS og for afgangning af flygtige kemiske stoffer i klimakammertest. Denne metode til screening er valgt pga. projektets fokus på flygtige organiske forbindelser, og de samme otte produkter analyseres således både for indhold og for afgangning for at kunne sammenholde resultaterne.

Af de otte produkter er tre produkter endvidere udvalgt til identifikation af materialetypen (IR-karakterisering). Disse tre udvalgte prøver analyseres ligeledes for isocyanater, der kan forekomme som restmonomer i PUR-materialet og er kraftigt luftvejsirriterende.

Resultater af indholdsscreening

Der er evalueret på ca. 100 kemiske stoffer i hver af de otte squishies, og der kunne med stor sikkerhed foretages en identificering af 35 stoffer. Flere stoffer blev identificeret, men med en større usikkerhed.

De 35 stoffer, som er identificeret med størst sikkerhed, er formentlig overvejende kemiske stoffer med oprindelse i det polymermaterialet som squishien er fremstillet af. Det gælder fx aminforbindelser (dimethylaminoethanol, dimethylformamid, octadecenamid, triethyldiamin og pentamethyldiethyltriamin), som anvendes i fremstilling af polymermaterialet. Der findes også triethylphosphat, som formentlig anvendes som er katalysator i polymeriseringsprocessen. Der findes ligeledes ftalater (DEP og DEHP), cyclohexanon og octadecyl di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate i produkterne, samt 4,4'-methylenebis benzenamin, som formentlig er en monomerrest.

Blandt de stoffer som er identificeret med større usikkerhed ses bl.a. duftstofferne versalid og galaxolid, den organophosphor-baserede brandhæmmer Tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) og spor af den reaktive radikalinitiator azobisisobutyronitril, hvilket kan tyde på at den kemiske reaktion, der foregår under fremstillingsprocessen ikke er fult ud gennemført (en ufuldstændig polymerisering). Der blev ligeledes fundet spor af glykol- og siliciumforbindelser i en mængde, som indikerer, at det kan være rester af polymerkæden.

Screeningsanalyse ved ekstraktion og efterfølgende GC/MS analyse medfører en opløsning og delvis nedbrydning af polymeren, hvilket kan give anledning til fund af stoffer, som er bundet i produktet under normal brug og derfor ikke vil kunne findes i afgangning eller migrationsanalyse. Det kan ikke afvises, at nogle stoffer er tilsat i fri form til materialet, og dermed ikke er kemisk bundet til polymernetværket, for at opnå særlige materialeegenskaber. Derfor kan der være risiko for, at en vis frigivelse af stofferne under brug kan forekomme afhængig af de enkelte stoffers fysisk-kemiske egenskaber.

Resultater af screening ved afgangning

Afgasningsanalyserne af de otte udvalgte squishies viser, at der kan identificeres en række flygtige organiske stoffer, carbonyler og VOC'er i de enkelte prøver. Der er fundet flere parfumestoffer i afgasningerne: D-limonen, benzylalkohol, L-linalool, delta-3-Caren, alfa-pinen og beta-pinen. Derudover er N,N-diethylformamid (DMF), N,N-dimethylaminoethanol, triethylendiamin, bis(2-(dimethylamino)ethyl) ether, 1,2-ethandiamin og N-[2-(dimethylamino)ethyl]-N,N',N'-trimethyl-cyclohexanon fundet i høje koncentrationer. Mange af disse stoffer er ligeledes identificeret i indholdsscreeningen.

I seks ud af otte squishies er koncentrationerne af formaldehyd, acetaldehyd, propanal, butanal, acrolein og crotonaldehyd under $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ luft i de udførte screeninger for afgangning af

flygtige stoffer. Dette vurderes lavt i forhold til eksisterende grænseværdier for fx formaldehyd i indeklima, som er på 100 µg/m³.

Resultater af materialebestemmelse

Materialebestemmelse er foretaget ved hjælp af infra rød spektroskopi, som entydigt viser, at de tre analyserede squishies hovedsageligt består af polyurethan skum, hvilket bekræfter viden indhentet i kortlægningen.

Resultater af isocyanat screening

Tre udvalgte squishies er analyseret for isocyanater, som er en af de monomerer, som materialet er opbygget af. Disse rester af monomerer findes i alle tre squishies. Kompleksiteten af materialet forstyrrer analysen, men en estimeret worst case-totalværdi på 1,5 mg/kg isocyanat er fundet i den squishy, der har det højeste indhold.

Indledende farevurdering

For de identificerede stoffer fundet i indholdsanalyserne og afgangsanalyserne blev der fundet oplysninger om stoffernes fareklassificering i det Europæiske Kemikalieagentur's database (den EU-harmoniserede CLP-klassificering og/eller klassificeringen anvendt i stoffernes REACH-registrering).

Der blev dernæst især fokuseret på stoffer med alvorlige fareklassificeringer som:

- CMR 1A, 1B, 2
- STOT RE 1,2
- STOT SE 1,2
- Acut tox 1,2,3
- Skin sens 1
- Resp sens 1

Også stoffer med meget høj afgangning eller høje indholdsniveauer blev prioriteret, selv om stofferne ikke som udgangspunkt var prioriteret på baggrund af klassificeringen.

Til yderligere *afgasningsanalyser* blev der således udpeget 14 fokusstoffer (heraf 3 parfumestoffer), mens der til *migrationsanalyser* blev udpeget 26 deklarationspligtige parfumestoffer foruden stofferne N,N-dimethylformamid (DMF) og N,N-dimethylaminoethanol (DMAE), der begge blev fundet i meget høje indholdsmængder. Stoffet N,N-dimethylformamid er ydermere et stof, der optræder på REACH's kandidatliste over særligt problematiske stoffer pga. dets klassificering som reproduktionsskadelig, Repr. 1B.

Kvantitativ afgangnings- og migrationsanalyse på udvalgte prøver

Analyseprogram

Det har ikke været muligt at inkludere alle stoffer, som har en relevant klassificering i forhold til børns eksponering gennem anvendelsen af squishies. Et analyseprogram som indeholder kvantitative analyser på afgangning i klimakammer og kvantitativ bestemmelse af migration af udvalgte stoffer blev derfor opsat.

Stofspecifik kvantificering af udvalgte stoffer er gennemført for i alt tolv squishies, de otte der blev udført kammertest på under screeningen samt yderligere fire squishies (en indkøbt i en fysisk dansk butik, to indkøbt i dansk netbutik samt en indkøbt i netbutik i ikke-EU land). Til afgangningstest i klimakammer og efterfølgende kvantificering af flygtige stoffer fokuseres på parfumestoffer, kræftfremkaldende stoffer, aminer og chlorerede stoffer, som er fundet i de indledende screeninger. Afgasningen til luft fra hele squishies af de udvalgte stoffer efter kort tids leg (1 time) samt efter 3 dage i klimakammeret (3 døgn) måles for at bestemme, hvordan afgangning falder i de første dage efter udpakning og give information til vurderingen af risiko i forbindelse med børns eksponering.

I et scenarie, hvor der opbevares flere squishies i et børneværelse, blev der også fundet uacceptabelt forhøjede niveauer i børneværelset efter tre dage for stofferne N,N-dimethylformamid, N,N-dimetylaminoethanol, triethylenediamin, bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether, 1,1,4,7,7-pentamethyldiethylenetriamin og cyclohexanon.

Ved udførsel af migrationstests til kunstig sved-væske blev der ikke fundet migration af nogen af de udvalgte stoffer, hvorfor der ikke kan foretages en kvantitativ risikovurdering for hudeksponering for disse stoffer. Men ved hudkontakt vil huden også blive udsat for de afgassende stoffer, hvorfor risiko for hudirritation ikke kan udelukkes. Tilsvarende kan risiko for hudallergi ikke udelukkes pga. afgasning af hudallergifremkaldende stoffer, der dog afgassede i mindre mængder, men hvor især gentagen hudkontakt kan fremme udvikling af hudallergi. Hvis små børn sutter på dele af squishien vil en evt. risiko for hudirritation og hudallergi være størst for områder, hvor huden er tyndest fx på læberne.

ies. One of the contacted distributors therefore considers it likely that in case of squishies skin contact occurs longer than with other types of toys. The target audience for the products is generally determined by the contacted importers and distributors from approx. 6 years and upwards. Some types of squishies are expected to be used for role playing, which can last for longer periods.

The information collected in the survey forms the basis for the selected analysis program and this report's description of realistic exposure scenarios of children to substances during their use of squishy toys.

Description of exposure scenarios

Based on information regarding children's play and their use of squishies, a typical scenario was described for the target group of children over 6 years of age. In a scenario for inhalation of vapors, data from degassing measurements are used to calculate the concentrations of the substances in a standard children's room of 7 m² (17.4 m³). As a worst case scenario, it is assumed that up to 40 squishies have been collected in the room and that the child stays in the room for 15 hours. With regard to skin exposure, it is assumed that the child has a skin contact with a squishy for 2 hours daily, and during this time is exposed to substances released from the material over time (through migration).

As a worst-case scenario for an unintentional but possible use, a scenario was described where a 3-year-old child is sleeping 10 hours with a squishy in his arms. In this scenario, the child may breathe relatively concentrated vapors comparable to those measured in the small climate chambers used in the degassing experiments. For skin contact, a contact time of 10 hours is used.

Purchasing and selecting samples for analyses

The Danish Environmental Protection Agency purchased 43 different squishies (2-3 of each product) prior to the initiation of this study. The price of products ranged between DKK 7 and DKK 150 with an average price of approx. 60 DKK. Purchasing of products was highly influenced by the high demand, and some products were sold out during the purchase period, while new ones were offered during the same period. Purchases have therefore been limited to the available products during the purchase period (February to March 2018).

The goal for purchasing these samples was that the products should be targeted to children and that most products should be purchased in Danish online stores and online stores in non-EU countries, while purchases in physical Danish stores should constitute a minor part. Due to long delivery times from online stores in non-EU countries, purchases from these types of stores became fewer than expected, although still with a majority of products purchased in online stores. A number of other criteria were also used in purchasing and selection of samples for analysis, such as popularity, price, material characteristics, packaging, product odor and design.

Eight squishies were selected for initial screening of constituents and substances that degas to provide an overview of substances that could be relevant for further investigation. The eight samples were selected so that four squishies were purchased in physical Danish stores, two squishies were purchased in Danish online stores and two squishies were bought in online stores from non-EU countries (Chinese producers). In the sample selection, there is an excess of squishies from physical Danish stores compared to the set goals (50% against 10-20%), which is due to the fact that in the selection of samples, priority was also given to samples that smell and their price, as well as it was chosen to include two comparable products from different dealers.

Initial analysis - screening of eight selected samples

Analysis Program

The eight products selected for initial screening were analyzed by GC / MS for chemical content and for the degassing of volatile chemical substances in a climate chamber test. This method of screening is chosen due to focus in the project on volatile organic compounds, and the same eight products are analyzed for content and degassing for comparison of results.

Three out of the eight products are also selected for identification of the material type (IR characterization). The three selected samples are also analyzed for isocyanates which may be present as residual monomer in the PUR material and are highly respiratory irritant.

Results of screening of chemical content.

Approximately 100 chemical substances have been found in each of the eight squishies, and 35 of these substances could be identified with great certainty. Several of the other substances were also identified, but with a higher uncertainty.

The 35 substances identified with the highest degree of certainty are probably predominantly chemical substances originating in the polymer material from which squishies are made of. This applies, for example, to amine compounds (dimethylaminoethanol, dimethylformamide, octadecenamid, triethyldiamine and pentamethyldiethyltriamine) used in the preparation of the polymeric material. There is also triethyl phosphate, which is probably used as a catalyst in the polymerization process. Also phthalates (DEP and DEHP), cyclohexanone and octadecyl di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate are identified in the products, as well as 4,4'-methylenebis benzeneamine, which is probably a monomer residue.

Among the substances identified with a higher uncertainty are e.g. the fragrances versalid and galaxolide, the organophosphorous-based fire retardant Tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) and traces of the reactive radical initiator azobisisobutyronitrile, which may indicate that the chemical reaction that is taking place during the manufacturing process is not fully completed (incomplete polymerization). Traces of glycol and silicon compounds were also found in an amount indicating that they may be residues from the polymer chain.

Screening analysis by extraction and subsequent GC / MS analysis results in a dissolution and partial degradation of the polymer which may result in finding substances bound in the product under normal use and therefore not found in degassing or migration analyzes. It cannot be denied that some substances could have been added in free form to the material to obtain special material properties, and hence are not chemically bound to the polymer network. Therefore, there may be a risk that some release of the substances during use may occur depending on the physicochemical properties of the individual substances.

Results of screening by degassing

The degassing analyses of the eight selected squishies show that a number of volatile organic compounds, carbonyls and VOCs can be identified in the individual samples. Several fragrances have been found in the degassing: D-limonene, benzyl alcohol, L-linalool, delta-3-carene, alpha-pinene and beta-pinene. In addition, N, N-dimethylformamide (DMF), N, N-dimethylaminoethanol, triethylenediamine, bis (2- (dimethylamino) ethyl) ether, 1,2-ethanediamine and N- [2- (dimethylamino) ethyl] -N , N ' , N'-trimethyl-cyclohexanone found in high concentrations. Many of these substances are also identified in the screening of chemical content.

In six out of eight squishies, concentrations of formaldehyde, acetaldehyde, propanal, butanal, acrolein and crotonaldehyde are below 10 µg / m³ of air in the performed screenings by de-

gassing. This is considered low in comparison to existing limit values for e.g. formaldehyde in indoor climate, which is 100 µg / m³.

Results of material determination

Material determination has been made using infra-red spectroscopy, which unambiguously shows that the three analyzed squishies consist mainly of polyurethane foam, confirming the knowledge obtained in mapping.

Results of isocyanate screening

Three selected squishies are analyzed for isocyanates, which is one of the monomers that the material is made of. These residues of monomers are found in all three squishies. The complexity of the material interferes with the analysis, but an estimated worst case total value of 1.5 mg / kg isocyanate is found in the squishy having the highest content.

Initial hazard assessment

For the identified substances found in the screening of content analyzes and degassing analyzes, hazard classification data were found in the European Chemicals Agency's database (EU harmonized CLP classification and / or classification used in the substance REACH registration).

Subsequently, special attention was paid to substances with serious hazard classifications such as:

- CMR 1A, 1B, 2
- STOT RE 1.2
- STOT SE 1.2
- Acute tox. 1,2,3
- Skin Sens 1
- Resp. Sens 1

Substances with very high degassing or high content levels were also included in the prioritization, although the substances were not prioritized based on their classifications.

For further degassing analyzes, 14 substances (including 3 perfume substances) were identified, while 26 declarable perfume substances in addition to the substances N, N-dimethylformamide (DMF) and N, N-dimethylaminoethanol (DMAE), both found in much high amounts of content, were identified as relevant for migration analysis. The substance N, N-dimethylformamide is furthermore a substance that appears on REACH's candidate list of substances of very high concern due to its classification as toxic for reproduction, Repr. 1B.

Quantitative degassing and migration analysis on selected samples

Analysis Program

It has not been possible to include all substances that have a relevant classification with respect to children's exposure through the use of squishies. An analysis program containing quantitative analyses of degassing in the climate chamber and quantitative determination of migration of selected substances was therefore designed.

Substance specific quantification of selected substances has been completed for a total of twelve squishies, the eight were tested during the performed screening analyses and four additional squishies (one purchased in a physical Danish shop, two purchased in Danish online shop and a purchased online store in a non-EU country). For degassing tests in the climate chamber and subsequent quantification of volatile substances, attention is put on fra-

grances, carcinogens, amines and chlorinated substances found in the initial screening. The degassing to air from all the squishies of the selected substances after a short period of time (1 hour) and after 3 days (3 days) in the climate chamber is measured to determine how degassing falls during the first days after unpacking and provide information for the assessment of risk in connection with children's exposure.

Migration to artificial sweat was also performed with the same 12 squishies with subsequent substance specific analysis of DMF, 26 perfume substances and DMAE in the migration fluid.

Results of migration analysis for artificial sweat

Migration analysis was conducted with a one-hour and 100-mL migration fluid per 10 cm² sample as defined in EN 71-10: 2005. The migration is done to artificial sweat at body temperature and on a sample with as high a proportion of the material on the outside as possible.

For DMF and DMAE, migration has not been detected under the conditions used for any of the samples tested. The detection limit per surface is 100 µg / cm² for this analysis, which corresponds to 1000 µg / g sample and with an estimated uncertainty of 20% RSD.

None of the 26 perfumes tested were found in a concentration above the detection limit in the 12 selected products. Detection limit per surface area for this analysis 2 µg / cm² which corresponds to 50 µg / g and with an estimated uncertainty: 20% RSD.

Results of degassing

The degassing of three fragrances is confirmed in the 12 analyzed squishies; Limon and linalool which must be declared if the content in the toy exceeds 100 mg / kg and benzyl alcohol which is not allowed in toys. Limonene is found in concentrations up to 1900 µg / m³ during degassing after one hour, which, however, falls to 1100 µg / m³ after 3 days. As the declaration obligation is set for content and no content analysis of the limonene in these exact samples has been performed, it can neither be confirmed nor denied if the limit of 100 mg / kg has been exceeded. Benzyl alcohol has been found in low concentrations (<5 µg / m³) in the degassing from four squishies after 1 hour and 3 days, respectively. The Danish ministerial order on toys permits substances that are not allowed in toys to be present if these are technically unavoidable and below 100 mg / kg, as the low values indicates is probably the case. In all squishies, other fragrance-relevant terpenes have also been found: alpha-pinene, beta-pinene and delta-3-carene. Both the alpha-pinene and beta-pinene are among 82 recognized contact allergens identified in cosmetics.

Various chlorinated substances have been found in degassing: dichloromethane (methylene chloride), chloroform, 1,2-dichloroethane and 1,2-dichloropropane. From 1 hour to 3 days, the concentrations of most substances fall in the degassing from the squishies.

Three amines have been found: N, N-dimethylaminoethanol (DMAE), triethylenediamine and bis (2- (dimethylamino) ethyl) ether where the concentration either rises or has approximately the same concentration in the air from 1 hour to 3 days. A fourth amine; 1,1,4,7,7-Pentamethyl-diethylenetriamine is found in the degassing of eight of the tested samples. Unlike the other seven samples analyzed after 1 hour of degassing, the substance for squishy No. 033 is not seen after one hour, but only after 3 days of degassing. Overall, it is thus estimated that amines are released more slowly from the material over time than the other volatile organic compounds measured, which means that children are potentially exposed to this type of substance over a long period of time.

The concentrations of the individual substances vary with the type of squishy and it also indicates that the weight and the corresponding surface area of the squishies are important for the concentrations of volatile organic substances released in the climate chamber test. It also

2. Kortlægning af squishies

Kortlægningen består i at indsamle information om typiske salgssteder, priser, produktionsland, målgruppe for squishy legetøj og forventet indhold af kemiske stoffer i legetøjet på det danske marked. Der er også indhentet oplysninger om, hvordan legetøjet forventes anvendt. Oplysningerne danner baggrund for rapportens beskrivelse af realistiske eksponeringsscenerier for børns eksponering for stoffer ved anvendelse af squishy legetøj og valg af metoder til kemisk analyse af udvalgte produkter.

2.1 Lovgivning i relation til squishy legetøj

Squishies, der sælges som legetøj på det danske marked, skal overholde bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøjsprodukter (BEK nr. 309 af 3/4/2017, legetøjsbekendtgørelsen), som er en implementering af EU's legetøjsdirektiv (2009/48/EF). Herudover findes der for legetøj nogle begrænsninger af specifikke kemiske stoffer i EU's kemikalielovgivning REACH (1907/2006) samt få danske særregler. I det følgende beskrives begrænsninger for kemiske stoffer, der forventes at være relevante for squishies.

Begrænsninger i legetøjsbekendtgørelsen

Ifølge legetøjsbekendtgørelsen skal legetøj være fremstillet på en sådan måde, at der ikke er risiko for skadelige virkninger for menneskers sundhed som følge af eksponering for kemiske stoffer i legetøj. Bekendtgørelsens bestemmelser omfatter legetøj, der anvendes til det beregnede formål eller på en måde, som børn må forventes at anvende det på.

CMR-stoffer

Helt generelt må stoffer, der er klassificeret som kræftfremkaldende, skadelige for arveanlæg eller skadelige for reproduktionen (CMR-stoffer), kun anvendes i legetøjsdele, som ikke er tilgængelige for børn, inklusive gennem inhalering. Anvendes stoffer, der har en CMR-klassificering i tilgængelige dele, skal koncentrationen være lavere end stoffernes respektive klassificeringsgrænse.

Parfumestoffer

Særligt relevant for squishy legetøj indeholder legetøjsdirektivet begrænsninger for brugen af mange allergifremkaldende parfumestoffer. I alt er 55 parfumestoffer forbudte at anvende i koncentrationer over 100 mg/kg og 11 andre parfumestoffer skal deklareres, hvis de anvendes over denne koncentration. En liste over stofferne kan findes i Bilag 1.

Migrationsgrænser for visse grundstoffer

Generelt for legetøj er der fastsat migrationsgrænser for en lang række grundstoffer som fx cadmium, nikkel og chrom. Migrationsgrænserne afhænger af legetøjsmaterialet, og squishies vil som udgangspunkt være i kategorien afskrabet legetøjsmateriale. Den fulde liste over migrationsgrænser kan ses i Bilag 1.

Begrænsninger i legetøj til børn under 3 år og legetøj beregnet til at komme i munden

Der gælder særlige grænseværdier for stoffer i legetøj til børn under tre år og legetøj beregnet til at komme i munden. Stofferne omfatter phenol, bisphenol A, formamid, flammehæmmerne TCEP, TCPP og TDCP og konserveringsmidlerne benzisothiazolinon, methylchlorisothiazolinon (MCI) og methylisothiazolinon (MI). De specifikke grænseværdier kan ses i Bilag 1. Udover disse begrænsninger har Danmark en national begrænsning af alle ftalater i legetøj og småbørnsartikler til børn under 3 år (BEK nr. 855 af 5/9/2009). Grænsen er 0,05 % og gælder alle ftalater med undtagelse af ftalater allerede reguleret i EU. Der er i skrivende

stund usikkerhed omkring hvordan squishy legetøj skal aldersvurderes, da der ikke er enighed på EU plan medlemslandene imellem. Ifølge legetøjsbekendtgørelsen skal legetøj dog være sikkert til børn under 3 år, medmindre det bærer en advarsel om, at det ikke er egnet til børn under 3 år, eller at det åbenlyst ikke er til små børn. Da det ikke er åbenlyst, at squishy legetøj ikke er til små børn, må det forventes, at produktet er sikkert til alle aldersgrupper medmindre det bærer en advarsel.

Begrænsninger i REACH

Udover de nævnte restriktioner i legetøjsbekendtgørelsen er brugen af kemi i legetøj også underlagt begrænsningerne i REACH-forordningens bilag XVII. Begrænsninger i legetøj omfatter seks specifikke ftalater (indgang 51 og 52), benzen (indgang 5) og otte PAH'er (indgang 50). De præcise begrænsninger kan ses i Bilag 1.

2.2 Formål og metode

Formålet med kortlægningen er at belyse, hvilke materialer squishies typisk består af og hvilke mulige indholdsstoffer, der kan forventes fundet i og frigivet fra legetøjet. Miljøstyrelsen har gennemført en screening af markedet og indkøbt et udvalg af produkter forud for projektets opstart. Kortlægningen tager udgangspunkt i Miljøstyrelsens indsamlede information i forbindelse med indkøb, og der er på den baggrund udarbejdet en kort beskrivelse af:

- Salgssteder
- Prisforskelle
- Produktionsland
- Produktmaterialer
- Indholdsstoffer, som forventes at kunne findes i produkterne
- Typisk alder på målgruppe for produktet
- Betragtninger omkring børns leg med produkterne i relation til eksponering, herunder fx hudkontakt, legetid og opholdstid i børneværelset opgjort i timer per dag.

Viden om salgssteder og priser er indsamlet af Miljøstyrelsen forud for projektets opstart og er behandlet af Teknologisk institut under kortlægningen. Yderligere viden om ovenstående punkter, fx fra indlægssedler eller beskrivelse på emballagen af de indkøbte produkter, blev ligeledes noteret under kortlægningen og blev i mindre omfang suppleret med information fundet ved internetsøgning.

Da legetøjsbranchen udgør en vigtig informationskilde er der gennemført telefoninterview med udvalgte importører og distributører fra legetøjsbranchen for at indhente information om materialetype, mulige problematiske indholdsstoffer og beskrivelse af, hvordan børn forventes at lege med denne type legetøj (se spørgeguide til telefoninterview i Bilag 2). Ved henvendelserne blev specifikt adresseret indhold af parfumestoffer, som udgør en risiko i forhold til udvikling af allergi (SCCS 2012), og flygtige organiske stoffer, der afgiver en lugt, såsom opløsningsmidler.

2.3 Information indhentet ved kontakt med distributører og importører

Der er i forbindelse med kortlægningen taget kontakt til fire aktører i branchen; to distributører og to importører, heraf den ene via sin distributør, som har videreformidlet svarene. Der er indkøbt produkter, som stammer fra begge de kontaktede distributører. Spørgsmålene er besvaret enten telefonisk eller via email i marts 2018.

Distributør 1

En dansk distributør af squishies bekræfter, at de produkter, som markedsføres af denne, er fremstillet af polyurethanskum (PUR). Produkterne er fremstillet i Kina, men de virksomheder, som er ansvarlige for produktionen, er dog baseret uden for Kina (Canada og England). Distri-

butøren er altid meget opmærksom, når der handles direkte med kinesiske producenter og er afhængig af tillid til leverandørerne.

Generelt anser distributøren ikke risikoen for indhold af problematiske stoffer som større for denne type legetøj end for andre legetøjsprodukter og har derfor ikke stillet særlige krav til squishies. Dokumentation for overholdelse af gældende lovgivning er indhentet, og der er fx set testresultater for ftalater, hvor der i henhold til lovgivning er begrænsninger på indhold. I markedsførte produkter fra denne distributør kan der forekomme produkter med et deklarationspligtigt parfumestof inden for de tilladte koncentrationer iht. Legetøjsdirektivet, dvs. under 100 mg/kg, mens andre produkter er helt uden parfume. I andre squishy produkter, som distributøren har screenet i forbindelse med indkøb, er der set enkelte produkter med deklarationspligtige parfumestoffer, som anses for allergifremkaldende.

Distributøren har fået enkelte henvendelser fra forbrugere om bekymringer pga. lugten, som squishies typisk afgiver. Produkterne har en 'kemisk' lugt, og distributøren finder det sandsynligt, at henvendelserne primært skyldes medieomtalen af produkterne. Der er ikke registreret henvendelser med konkrete sundhedsmæssige effekter. Henvendelserne drejer sig primært om bekymringer ved den oplevede lugt, hvor måske en enkelt eller to har angivet, at de har været direkte generet af lugten. Der er ingen henvendelser, der tyder på allergiske reaktioner. Distributøren vurderer, at niveauet for antallet af henvendelser afspejler salgstallene og den medieomtale, produkterne har fået den seneste tid, og umiddelbart ligger på niveau med lignende legetøjsdiller som fx fidget spinnere.

Distributøren anser den typiske målgruppe for produktet at være børn i alderen 6-10 år, måske op til 12 år. Markedsføring med anvendelse af fx YouTube-historier henvender sig til de større børn i denne aldersgruppe. Distributørens salgstal tyder på at det primært er børn i alderen 6-10 år, der køber og anvender produkterne (salget topper hos de 10-årige), og distributøren anbefaler generelt produkterne fra 6 år og opefter.

Leg med produkterne forventes af distributøren at være centreret om det at klemme og se på gendannelsen efterfølgende. Produkterne nulres ofte lidt i hånden og kan indgå i rollelege, hvor der ofte er flere squishies involveret. Pga. klemmefunktionen anses det for realistisk med længere tids hudkontakt med denne type produkt end med andre typer legetøj. Dog forventes legetøjet primært brugt i vågen tilstand og kan ikke sammenlignes med tøjdyr eller bamser, da materialets overflade ikke føles rart imod huden, sådan som fx tekstil.

Der tilbydes både serier, hvor der kan samles flere designs, og såkaldte blindbags, hvor man har chance for at få fat i sjældne varianter. Produkterne er stadig på top ti-listen over solgte varer, så der er ikke registret fald i interessen endnu. Det er højst usædvanligt, hvis man kun har én enkelt squishy, men antal i størrelsesordenen 100-200 styk, som indimellem rapporteres i medier, anses også for atypisk. Trenden er, at der købes flere, og at der samles, men dette er ikke undersøgt ved analyse af salgstal.

Distributør 2 og Importør 1

En anden dansk distributør af squishies fortæller, at der for squishies indhentes teknisk dokumentation, som for lignende typer af legetøjsprodukter, og at distributøren generelt sætter høje krav til det kemiske indhold og selv gennemfører stikprøvekontrol. Distributøren har en liste over stoffer, som de forbyder i legetøj, og arbejder tæt sammen med importørerne på at sikre, at produkterne overholder kravene. Denne distributør har via sine importører fået bekræftet, at de squishies, som markedsføres hos dem, består af PUR og produceres i Kina. I forbindelse med indkøb af squishies har særligt indhold af parfumestoffer og ftalater været i fokus. Squishies med parfumestoffer er aktivt fravalgt, og distributøren har derfor ikke viden om, hvilke specifikke parfumestoffer, der anvendes i squishies. Ifølge én af de anvendte importører anvendes typisk stoffer, som giver en duft af fløde, ananas og fersken.

Der er ikke registreret henvendelser fra forbrugerne omkring sundhedsmæssige gener ved brug af produkterne. Der er registreret enkelte henvendelser om bekymring for faren ved lugten af produkterne.

Den typiske målgruppe angivet af denne distributør er 6-12 år, mens dennes importør vælger at anbefale produktet fra 5 år og op til 14 år. Distributøren vurderer, at produktet ikke appellerer til mindre børn, da produktet ikke kan aktiveres, og da små børn (mindre end 3 år) ikke sidder og ser på, hvordan et sammenkrammet objekt ser ud og udvider sig. Der er ingen lyd, effekter eller bevægelige dele, der kan fange et lille barns opmærksomhed. Det vurderes af distributøren, at farve og design evt. kan gøre en forskel og forventer, at squishies som fx ligner fødevarer kan appellere til de mindre børn, hvis de ligger fremme. Ifølge den anvendte importør forventes materialevalget at kunne resultere i dannelsen af mindre dele, hvorfor mindre børns brug frarådes, hvilket også angives på emballagen ('ikke egnet til børn under 3 år').

Leg med produkterne forventes at være langvarig hos målgruppen, dvs. timevis leg med sammenligning af design, iagttagelse af sammenklemning og gendannelse af den oprindelige form. Hastigheden for gendannelsen er af afgørende betydning for legen, hvor det gælder om at have enheder, der er længst muligt om at gendanne sin oprindelige form. Ifølge importørerne er rollelege med squishies, som kan forventes at vare længere perioder, også meget udbredte.

Produkterne anses uden tvivl af både distributøren og dennes importører som samleobjekter, og distributøren kender til et eksempel på køb af 65 squishies af én kunde. Hos den danske distributør ses stadig en efterspørgsel, men den vurderes at være aftagende. Ifølge den pågældende distributørs importør ses der dog stadig vækst i markedet på internationalt plan.

Importør 2

En dansk importør af squishies, som dækker det nordiske marked, har i forbindelse med introduktion af produkterne screenet en lang række mulige producenter. I screeningen vurderes producenterne i høj grad på kvaliteten af den dokumentation, de fremsender, og på hvor professionelt de håndterer krav til kemisk indhold. Det gælder også krav, der rækker ud over de lovgivningsmæssigt bestemte. Importøren har været i kontakt med 10-12 producenter, som alle får produceret produkterne i Kina, men kun få leverede den efterspurgte dokumentation, bl.a. på kemisk indhold, og kunne godkendes som leverandører. Denne importør har i øjeblikket indstillet importen som konsekvens af, at Sikkerhedsstyrelsen undersøger produkterne, bl.a. mht. om der fremadrettet skal stilles særlige sikkerhedsmæssige krav til denne type produkter.

Importøren har fra producenterne side fået bekræftet, at produkterne overholder relevant lovgivning på området, fx REACH, og den særlige regulering af legetøj, herunder mht. indholdet af ftalater. Desuden er det bekræftet, at produkterne overholder standard EN71-1 til 71-3. Producenterne har bekræftet, at squishies består af PUR og at materialet indeholder typiske additiver, som kan forventes for denne materialetype, såsom forskellige aminbaserede katalysatorer og opskumningsmidler. Denne importør distribuerer udelukkende squishies, der ikke er tilsat parfume pga. kundekrav. Importøren har derfor ikke viden om specifikke parfumestoffer, der typisk anvendes til squishies.

Udeladelsen af parfume i produkterne har efter importørens mening resulteret i squishies med en stærk kemisk lugt, som iflg. producenterne er karakteristisk for materialet (PUR). Lugten vækker dog iflg. importøren bekymring hos en del forbrugere, hvorfor importøren har oplevet en del henvendelser af denne art enten direkte fra forbrugerne eller via forhandlerne. Bl.a. har importøren fået 5-7 henvendelser om bekymring for lugten gennem 'Tjek kemien'-appen. Det er første gang, at den pågældende importør har fået henvendelser gennem 'Tjek kemien', men importøren vurderer selv, at det skyldes den kemiske lugt og har ikke oplevet eksempler på

henvendelser om deciderede sundhedsmæssige gener. Importøren anbefaler i forbindelse med henvendelser, at produkterne afgasses inden ibrugtagning.

Den typiske målgruppe er ifølge denne importør aldersgruppen 8-14 år. Trenden startede hos de større børn i aldersgruppen, og de yngre børn følger nu efter, hvilket er et typisk mønster. Produkterne mærkes med angivelsen 6+, og importøren vil ikke afvise, at mindre børn kan tænkes at lege med squishies. Men det anbefales ikke af importøren, hvis egne erfaringer også tyder på, at den anbefalede aldersgruppe matcher trenden i markedet.

Importøren har ingen direkte erfaring med børns leg med produkterne, men anser det for sandsynligt, at børn leger med hver squishy i omkring 15 min. ad gangen, hvor der klemmes, iagttages og sammenlignes med andre squishies. Der ses nye former og design løbende, og trenden går i øjeblikket ifølge denne importør mod mere detaljerede designs, som taler mest til de ældre børn, som fx bruger squishies i rollelege. Produkterne er af importøren bestemt anset for at være samleobjekter, og det vurderes, at et barn nemt kan have 5-10 squishies, og at det ikke er unormalt, at børn har helt op til 30-40 squishies.

Der introduceres hele tiden nye figurer, fx i form af nye samleobjekter, og antallet af solgte produkter overstiger i øjeblikket 100.000 styk totalt. Efterspørgslen vurderes hos nogle af importørens kunder for dalende. Importøren peger dog på, at dette kan skyldes et stigende antal udbydere. Salget af squishies er startet hos legetøjsforhandlere, men er nu bredt ud til langt flere butikstyper, hvorfor salget samlet set stadig kan være i vækst.

2.4 Udbud af squishies og angivet målgruppe

Squishies er i forbindelse med kortlægningen fundet hos ni ud af mere end 15 undersøgte forhandlere, som sælger produkterne i en eller flere fysiske danske butikker (legetøjsbutikker såvel som andre butikker, som kan forventes at forhandle legetøj) og/eller onlinebutikker fra både Danmark og ikke-EU-lande, hvor de fx kan indkøbes direkte fra Kina. Det har ikke været formålet at lave et fuldt overblik over steder, hvor squishies forhandles og det forventes, at der ud over de ni butikker findes en række andre forhandlere, særligt over nettet. For nogle typer squishies er efterspørgslen i tidspunktet for indkøb stor (februar – marts 2018), så det var ikke ualmindeligt, at produkterne, der var markedsført på hjemmesiderne, hurtigt blev udsolgt.

Dette projekt har udelukkende fokus på de squishies, som er målrettet børn, dvs. som typisk appellerer til børn i kraft af deres design. Squishies findes i mange forskellige størrelser, farver og modeller. De findes i forskellige serier, man kan samle, og i udgaver, som er særligt sjældne og svære at få fat på. De kan eksempelvis fås udformet som kager, frugter og søde dyr, og de kan være tilsat parfume.

De squishies, for hvilke produktionsland er angivet, er alle produceret i Kina, hvilket bekræfter informationen indhentet via de adspurgte importører og distributører. Derfor er produkter med kinesisk oprindelse og med lav pris prioriteret højt i forbindelse med indkøb af prøver. Nogle hjemmesider informerer om, at visse squishies har en lugt ved leveringen, men også at lugten aftager med tiden og under brug, og at lugten ikke er farlig¹. Desuden anføres det, at squishies er lette at anvende, og at produktet derfor kan anvendes af små børn - dog ikke af børn under 3 år, da produktet kan indeholde små dele².

¹ Fx *Squishyshoppen.dk* – *Hvad er en Squishy eller Squishies*. (red.: Siden og indholdet er efterfølgende fjernet).

² Jf. beskrivelser på forhandleres hjemmeside, som efterfølgende er fjernet.

2.5 Materialetype og forventet indhold af parfume og andre flygtige organiske stoffer

Squishy legetøj beskrives som værende fremstillet af PUR³, som kan fremstilles med de ønskede egenskaber for *memory foam*, dvs. materialer, der genvinder deres oprindelige form, når de har været komprimeret. Dette bekræftes af de interviewede importører og distributører, som ikke kender til anvendelse af andre materialetyper til squishies. Det kan dog ikke udelukkes, at der kan bruges andre former for polymermaterialer hos andre producenter.

I nedenstående gennemgås de monomerer, initiatorer, katalysatorer og typiske additiver med fokus på de stoffer, som falder i grupperne af parfumestoffer eller andre flygtige organiske stoffer.

Monomerer, initiatorer og katalysatorer

Polyurethan (PUR) består almindeligvis af di- eller tri-polyisocyanat, som er reageret med en polyol. Både isocyanaterne og polyolerne anvendt til fremstilling af polyurethaner indeholder i gennemsnit to eller flere funktionelle grupper for at skabe det rette tredimensionelle netværk og krydsbinding af materialet. Reaktionen katalyseres typisk af tertiære aminer, såsom 1,4-diazabicyclooctan (CAS nr. 280-57-9), dimethylcyclohexylamin (CAS nr. 98-94-2), dimethylethanolamin (DMEA) og bis- (2-dimethylaminoethyl) ether (CAS-nr. 3033-62-3) (Adam et al., 2005). Nogle aminer har i deres rene form problematiske sundhedsmæssige egenskaber, så som at forårsage svære forbrændinger af huden og øjenskader (H314). Katalysatorvalget bestemmer egenskaberne for PUR-skummet, og ud over de traditionelle er en række specialiserede katalysatorer blevet udviklet (Soto et al., 2014). Det forventes, at disse aminer bindes fysisk og/eller kemisk i polymermaterialet, når reaktionen er tilendebragt. Frigivelsen af disse stoffer ved almindeligt brug forventes at være begrænset, men dog afhængig af den givne amins fysisk-kemiske egenskaber.

Egenskaberne af en polyurethanskum påvirkes i høj grad af de typer isocyanater og polyoler, der anvendes til fremstilling. Der findes mange tilgængelige isocyanater og polyoler samt additiver og procesbetingelser, som kan varieres i forbindelse med polyurethanfremstilling, og som bevirker, at PUR-materialet har en meget bred vifte af egenskaber, fx skum som gendanner formen (kaldet *memory foam* eller LR/Low resilience PU).

De mest anvendte isocyanater er de aromatiske isocyanater diphenylmethandiisocyanat (MDI) eller toluendiisocyanat (TDI), som er mere reaktive end alifatiske isocyanater, såsom hexamethylendiisocyanat (HDI) eller isoforondiisocyanat (IPDI) (Randal og Lee, 2002). De fleste isocyanater er difunktionelle; det vil sige, at de har to isocyanatgrupper per molekyle. Isocyanater er kraftigt luftvejsirriterende, og derfor kan deres mulige tilstedeværelse i squishies potentielt udgøre en risiko i forbindelse med brug.

Polyoler er polymerer, der i gennemsnit har to eller flere hydroxylgrupper per molekyle. Længden af polyolkæden og deres funktionalitet bidrager til egenskaberne af det endelige polymermateriale. Initiatorer, såsom ethylendiamin og triethanolamin, anvendes i fremstillingen af nogle polyoler. Ligeledes anvendes disyrer med høj renhed og glycoler, såsom adipinsyre (CAS-nr. 124-04-9) og 1,4-butandiol (CAS-nr. 110-63-4) til fremstilling af nogle konventionelle polyoler til polyurethan.

Typiske additiver

Fremstilling af PUR-skum kræver dannelse af en gas på samme tid, som polymeriseringen foregår, således at materialet pustes op. Gassen kan fx være carbondioxid, som enten er

³ <https://www.tabletcovers.dk/products/squishy-gadget-large-blue-koala-lysebla> angiver "materiale: Elastisk Polyurethan" – tilgæet 2018.04.23

genereret ved at reagere isocyanat med vand (en proces katalyseret af tertiære aminer) eller som tilsættes som en gas. Gassen kan også fremkomme ved fordampning af flygtige stoffer under den varmeudvikling, der sker i polymeriseringsreaktionen. Flygtige stoffer, der er set anvendt til opskumning er fx 1,1,1,3,3-pentafluoropropan og 1,1,1,2-tetrafluorethan eller carbonhydrider, såsom n-pentan (Feske, 2004).

Andre additiver tilsættes typisk også, såsom overfladeaktive stoffer, der er designet til at skabe skum med de rette egenskaber. Eksempler på anvendte overfladeaktive stoffer inkluderer polydimethylsiloxan-polyoxyalkylen-blokkopolymerer, siliconeolier og nonylphenoethoxylater, som dog typisk ikke er let flygtige stoffer.

Flammehæmmere tilsættes traditionelt mange typer PUR-skum, og der er i en kortlægning af cykelhelme fra 2018 identificeret de chlor/fosfor-baserede flammehæmmere TCPP, TDCP, TIBP, TCEP og TPHP i mindre mængder (Miljøstyrelsen, 2018). Tidligere studier peget endvidere på brugen af bromerede flammehæmmere (Miljøstyrelsen, 2014A).

Krydsbindere og stoffer, der forlænger polymerkæderne, er ofte hydroxyl- og aminterminerede forbindelser med lav molekylvægt og spiller ligeledes en vigtig rolle for polyurethans egenskaber. De vigtigste er ethylenglycol, 1,4-butandiol (1,4-BDO eller BDO), 1,6-hexandiol, cyclohexandimethanol og hydroquinon-bis (2-hydroxyethyl) ether (HQEE). Diethanolamin og triethanolamin anvendes i skum til at opbygge fasthed og tilføre katalytisk aktivitet.

Fleere distributører og leverandører udtrykker bekymring om et muligt indhold af ftalater i squishy legetøj. Ftalater listes også som mulig blødgørere til polyurethan af leverandører (Eastman, 2014). Ftalater, såsom bis(2-ethylhexyl) ftalat (DEHP), diisononyl ftalat (DINP), dibutyl ftalat (DBP) og bis(2-ethylhexyl) isoftalat (iso-DEHP), er tidligere fundet i PUR-madrasser til børn (Brandon et al., 2015). Ftalater er også tidligere rapporteret i kortlægninger for Miljøstyrelsen af gulvtæpper, hvor oprindelsen kan være skummaterialet på bagsiden, som fx kan være PUR (Miljøstyrelsen, 2016A og Miljøstyrelsen, 2016B). Sundhedsmæssige effekter for nogle ftalater omfatter CMR og hormonforstyrrende effekter.

Andre flygtige organiske stoffer (VOC), som muligvis kan være til stede i PUR-skum inkluderer fx aldehyder, ketoner, terpener og solventer som xylene, styren, toluen, dimethylformamid, dichlormethan og benzen. Disse stoffer/stofgrupper er tidligere fundet i afgangninger fra gulvtæpper med skumbagsider (Miljøstyrelsen, 2016B). Ifølge kortlægningen af gulvtæpper kan en række af disse stoffer medføre lugtgener for forbrugeren (fx aldehyderne) med varierende lugttærskel, dvs. den koncentration i luften, hvor man kan registrere lugten. Nogle af VOC'erne kan ligeledes have sundhedsmæssige effekter (fx styren, som er et CMR-stof).

På flere af de identificerede produkter er der angivet indhold af duftstoffer (fx 'scented') og smag (fx 'contains non-toxic additive designed to taste bad'), men der er ikke angivet specifikke indholdsstoffer på produkterne. I en kortlægning af allergifremkaldende stoffer i produkter målrettet børn udført for Miljøstyrelsen er en række kosmetiske produkter og legetøj analyseret. Analyserne viste indhold af bl.a. terpineol, vanillin, benzaldehyd og camphor samt limonene og linalool (Miljøstyrelsen, 2016C). Det forventes pga. squishy produkters karakteristiske duft, at nogle typer indeholder parfumestoffer, som kan udgøre en lugtgener for forbrugeren. For mange parfumestoffer er der endvidere en risiko for, at stofferne er allergene (SCCS, 2012).

2.6 Indkøb af prøver

Der er i forbindelse med denne undersøgelse indkøbt 43 forskellige squishies (2-3 af hvert produkt). To af disse blev i forbindelse med opstart af projektet dog fravalgt. For den ene af prøverne var de indkøbte eksemplarer af produktet ikke identiske (selv squishien var omsluttet af en plastikkop, som kunne indeholde forskellige typer af squishies). For den anden prøve

havde de indkøbte eksemplarer af produktet to markant forskellige farver. Prisspændet for produkterne var i mellem 7 kr. og 150 kr. med en gennemsnitspris på ca. 60 kr. Indkøb af produkter har været præget af den store efterspørgsel på produkterne, og en del af de identificerede produkter på markedet har været udsolgt i indkøbsperioden, mens andre nye er blevet udbudt. Indkøb har derfor været afgrænset til de tilgængelige produkter i indkøbsperioden. Som udgangspunkt var målet, at fordelingen af indkøbte produkter blev vægtet, så indkøb fra danske netbutikker og udenlandske netbutikker, som forhandler produkter med lav pris fra kinesiske producenter, udgjorde den største del. For de faktiske indkøb blev fordelingen en smule anderledes, men stadig med en overvægt af produkter indkøbt i netbutikker, se TABEL 1

Kriterier for udvælgelse af prøver til indkøb:

Repræsentativitet ift. indkøbssted: Der er indkøbt produkter, så fordelingen mellem forhandlertyper beskrevet i TABEL 1 rammes.

- *Repræsentativitet ift. pris:* Produkterne repræsenterer forskellige prislejer.
- *Materiale:* indkøbte produkter er fremstillet af slow rising skum, også kaldet memory foam, som deformeres ved tryk og langsomt genskaber sin form efterfølgende. Det formodes, at der er tale om polyurethanskum (PUR). Produkter af eksempelvis PVC eller silikone er derfor ikke en del af kortlægningen.
- *Indpakning:* Det er så vidt muligt prioriteret, at produkterne er indpakkede ved køb, da dette er med til at sikre den højest mulige tilstedeværelse af flygtige og semi-flygtige kemiske stoffer og derfor kan forventes at udgøre worst case i forhold til børns eksponering for stofferne.
- *Duft/lugt:* Det er prioriteret, at produkterne dufter/lugter, da parfumestoffer og andre kemiske stoffer, der afgiver lugt, er prioriteret i undersøgelsen.
- *Appellerende til børn samt popularitet:* Der er udvalgt squishies, der appellerer til børn, dvs. produkter, som fx har et sødt udtryk, ansigter med store øjne og/eller former, der appellerer til leg eller til at blive krammet. Det er tilstræbt også at købe produkter, der opleves at have stor popularitet, dvs. at de fx på virksomhedens hjemmeside er angivet som "meget populær/mest solgte".
- *"Ens udseende":* På udenlandske netbutikker, som forhandler produkter med lav pris fra kinesiske producenter er det tilstræbt at indkøbe squishies, der i form og udseende, er sammenlignelige med squishies, som kan købes i danske netbutikker eller fysiske butikker, for at undersøge, om produkterne også er sammenlignelige i forhold til indholdet og afgivelsen af kemiske stoffer.

TABEL 1. Oversigt over procentvis fordeling af indkøbte produkter på forskellige forhandlertyper.

Forhandlertype	Mål for %-fordeling af produktindkøb	%-fordeling af produkter indkøbt
Fysiske danske butikker (fx Supermarkeder, legetøjsbutikker, andre forhandlere af legetøj som fx boghandlere)	10-20 %	30 %
Danske netbutikker	45-55 %	47 %
Netbutikker fra ikke-EU lande (kinesiske producenter)	30-35 %	23 %

* Pga. meget lange leveringstider er %fordelingen fra netbutikker fra ikke-EU lande lavere end den fordeling, der var opsat som mål (23 % versus 30-35 %)..

De indkøbte produkter varierer meget i emballering og mærkning. En del af produkterne fremsendes i umærkede plastposer (særligt de, som modtages direkte fra Kina), hvorpå det fx ikke fremgår, om produkterne er CE-mærkede og om produktet er egnet til børn under 3 år.

2.7 Sammenfatning af kortlægningen

Udvalget af squishies tilgængelige på det danske marked er stort, og for langt størstedelen af de identificerede produkter angives Kina som produktionsland.

Ifølge importører og distributører er den krævede dokumentation på overholdelse af lovgivning leveret gennem leverandørkæden. Nogle af de kontaktede aktører stiller aktivt krav til hvilke parfumestoffer, der må anvendes i deres produkter og nogle stiller endda krav om at der slet ikke anvendes parfumestoffer, hvilket producenterne har imødekommet. Det angives på nogle af de indkøbte produkter, at de dufter ('scented'), og en del squishies til børn på det danske marked forventes derfor at indeholde parfumestoffer. Produkter med sammenligneligt design er fundet på markedet fra forskellige udbydere og med vidt forskellig lugt.

Blandt mange leverandører har der, ud over parfumestofferne, været fokus på indholdet af ftalater, mens ingen af de kontaktede aktører har nævnt bekymring omkring indhold af eventuelt restmonomer eller andre additiver, såsom opløsningsmidler eller opskumningsmidler, der anvendes i polymerproduktionen. Tilstedeværelse af opskumningsmidler og katalysatorer anvendt i polymeriseringsprocessen er dog angivet i den tekniske dokumentation fra en producent.

Lugten fra produkterne har givet anledning til en række henvendelser til importører/distributører fra bekymrede forbrugere, uden at der dog er registreret specifikke eksempler på sundhedsmæssige gener i den forbindelse. Lugten er angiveligt karakteristisk for det anvendte polymermateriale i flg. en kinesisk producent. Materialet er ud fra de indhentede informationer samt materialets egenskaber med høj sandsynlighed PUR.

Produkterne anses for samleobjekter, og det er normalt, at børn ejer flere forskellige squishies (5-10). Børn, som samler ivrigt, kan forventes at komme endnu højere i antal (mellem 30 og op til 200 styk angives af distributører/importører for de største samlere). Den typiske anvendelse af squishies beskrives som aktiv leg, hvor produkterne klemmes, og gendannelsen af den oprindelige form iagttages og sammenlignes med andre squishies. En af de kontaktede distributører anser det derfor for sandsynligt, at der ved leg med squishies forekommer længere tids hudkontakt end med andre typer af legetøj. Målgruppen for produkterne er generelt fastsat af de kontaktede importører og distributører fra ca. 6 år og opefter, hvilket er bekræftet af faktiske salgstal hos en enkelt dansk distributør, og markedsføringsmaterialets natur peger også på denne målgruppe. Nogle typer af squishies forventes anvendt til rollelege, som også kan vare i længere perioder. En anvendelsestid fra 15 min ad gangen og en samlet anvendelsestid på op til nogle timer om dagen anses derfor for realistisk for målgruppen.

3. Eksponeringsscenarier

Baseret på de oplysninger, der er frembragt igennem kortlægningen om den forventede anvendelse af squishy legetøj, beskrivelse i det følgende de eksponeringsscenarier for børns eksponering for stoffer, der frigives fra legetøjet under brug. En række forskellige scenarier kan opstilles. De scenarier, som beskrives her, anses for de mest relevante i forhold til den tilgængelige viden inden gennemførelse af de kemiske analyser af indhold og afgivelse af stoffer.

3.1 Opstilling af eksponeringsscenarier

Beskrivelse af et eksponeringsscenario for squishy legetøj foretages ud fra et realistisk worst case-scenario for et barns brug af en squishy (se afsnit 2.3) og ud fra de principper, der er beskrevet i ECHA (2016) vedrørende forbrugereksponeering. Ved vurdering af produkternes sikkerhed er det vigtigt at sikre sig, at også ikke-forventet brug indgår i overvejelserne og vurderingerne. Det vurderes derfor relevant som worst case-scenario at medtage små børns eventuelle brug af legetøjet. Det vurderes ikke utænkeligt, at børn under 3 år, særligt mindre søskende, vil anvende legetøjet på grund af legetøjets appellerende udseende og/eller de føleoplevelser, de giver.

Ud over dette scenario beskrives desuden et typisk scenario for målgruppen for squishies, der primært omfatter børn på 6 år og derover.

3.1.1 Vurdering af worst case-scenario

Det scenario, hvor der kan forekomme den højeste direkte eksponering fra squishy legetøj vurderes derfor at være et lille barn på 3 år, der ligger og sover, mens det krammer legetøjet, og hvor legetøjet er meget tæt på barnets næse og mund. I et sådant scenario vil der være størst muligt potentiale dels for hudkontakt (migration til barnets håndflader), dels for indånding af de dampe, der afgasser fra legetøjet.

Et scenario for en 3-årig vurderes at medføre væsentligt højere udsættelse for migrerende stoffer og stoffer, der afgasser, end et scenario for fx større børns udsættelse (se scenariet for typisk anvendelse nedenfor).

Et realistisk worst case-scenario for små børns udsættelse kan beskrives ved følgende relevante parametre:

Legemsvægt, barn på 3 år: 14 kg

ECHA (2016) henviser til RIVM (2014), der angiver en legemsvægt på 12,4 kg for 2-3-årige og 15,7 kg for 3-6-årige baseret på 25-percentilen i de to aldersgrupper, hvorfor der anvendes et gennemsnit på 14 kg for disse to aldersgrupper for et 3-årigt barn.

Indåndingsvolumen under hvile/søvn: 0,18 m³/time

ECHA (2016) henviser til RIVM (2014), der angiver et indåndingsvolumen under hvile på 0,12 m³ luft/ time for 1-3-årige børn og 0,24 m³ luft/ time for 4-6-årige, hvorfor der anvendes et gennemsnit på 0,18 m³ luft/ time for disse to aldersgrupper for et 3-årigt barn.

Varighed af eksponeringen: 10 timer/dag

Vurderes som et pragmatisk worst-case estimat for, at barnet ligger og knuger legetøjet tæt til kroppen under søvn.

Overfladeareal af to håndflader i kontakt med squishien: 150 cm²

RIVM (2016) angiver 270 cm² og 330 cm² som hændernes overfladeareal for 2-3-årige henholdsvis 3-6-årige. Gennemsnittet på 300 cm² anvendes derfor for 3-årige. 50 % af denne værdi anvendes for håndfladerne.

Herudfra kan barnets eksponering beregnes:

$$\text{Indånding (systemisk optag, mg/kg lgv/d)} = \text{målt kammerkoncentration mg/m}^3 \times 0,18 \text{ m}^3/\text{time} \times 10 \text{ timer/d}/14 \text{ kg}$$

$$\text{Indånding (eksponering lokalt øjne/luftveje, mg/m}^3) = \text{målt kammerkoncentration mg/m}^3$$

$$\text{Hudeksponering + sutning (mg/kg lgv/d)} = \text{migration/cm}^2 \text{ over } 10 \text{ timer} \times 150 \text{ cm}^2/14 \text{ kg}$$

I denne worst case-sammenhæng vurderes det ikke relevant specifikt at adskille hudeksponering og sutning, idet det antages, at hele den migrerede mængde fra legetøjet overføres til hænderne, hvorfra stoffet enten kan optages gennem huden eller kan optages ved sutning af hænderne.

Worst case-scenariet vil blive anvendt til risikovurdering af de analyseresultater, der opnås på de udvalgte stykker squishy legetøj mht. afgangning og migration af kemiske stoffer fra legetøjet. I forbindelse med resultatet af risikovurderingerne vil usikkerheder og begrænsninger ved anvendelse af dette worst case-scenarie blive vurderet sammen med de øvrige usikkerheder, der indgår i risikovurderingen, herunder usikkerhederne i forbindelse med farevurderingen af de enkelte stoffer.

3.1.2 Scenarie for typisk anvendelse

Oplysningerne indhentet fra importører og distributører i afsnit 2.2. anfører den typiske målgruppe er børn på 6-12 år. Generelt vurderes produktet ikke at sigte mod mindre børn (mindre end 3 år).

Typisk leg med produkterne forventes at være centreret om det at klemme og se på gendannelsen efterfølgende. Produkterne nulres ofte lidt i hånden og kan indgå i rollelege, hvor der ofte er flere squishies involveret. Pga. klemmefunktionen anses det for realistisk med længere tids hudkontakt med denne type produkt end med andre typer legetøj.

Produkterne anses af nogle børn for at være samleobjekter, og der udbydes både serier, hvor der kan samles flere designs, og såkaldte blindbags, hvor man har chance for at få fat i sjældne varianter, og det anses derfor ikke for unormalt, at børn har helt op til 30-40 squishies.

Som et worst case-scenarie for den typiske anvendelse (for målgruppe ned til 6 år) vil der ud fra afgangningsmålinger blive udvalgt den/de squishies med den højeste afgangning, og der vil blive beregnet en ligevægtskoncentration i rummet under antagelse af, at der er 40 squishies i rummet. Der anvendes en opholdstid på op til 15 timer i rummet. For hudkontakt vurderes en daglig leg med squishy legetøj på 2 timer.

Et realistisk worst case-scenarie for typisk anvendelse af squishies kan beskrives ved følgende relevante parametre:

Legemsvægt, barn på 6 år: 20 kg

ECHA (2016) henviser til RIVM (2014), der angiver en legemsvægt på 15,7 kg for 3-6 årige og 24,3 kg for 6-11 årige baseret på 25-percentilen i de to aldersgrupper, hvorfor der anvendes et gennemsnit på 20 kg for disse to aldersgrupper for et 6-årigt barn.

Børneværelse, rumfang: 17,4 m³

Miljøstyrelsen (2016) har tidligere vurderet eksponeringen i børneværelser ud fra denne størrelse børneværelse (svarende til et gulvareal på 7 m²).

Luftskifte: 0,5 gang per time (svarende til 8,7 m³ per time)

Er i overensstemmelse med retningslinjerne i Nordtest Metode NT Build 482.

Antal squishies, der afgasser i værelset: 40 stk.**Barnets indåndingsvolumen per dag: 12,5 m³**

ECHA (2016) henviser til RIVM (2014), der angiver et indåndingsvolumen over 24 timer på 11 m³ luft for 4-6 årige og 14 m³ luft for 7-9-årige, hvorfor der anvendes et gennemsnit på 12,5 m³ for disse to aldersgrupper for et 6-årigt barn.

Varighed af eksponeringen: 15 timer/dag ved indånding
2 timer ved hudkontakt

Overfladeareal af to håndflader i kontakt med squishien: 230 cm²

(460 cm² angives at være overfladearealet for to hænder for 6-11 årige børn (RIVM 2016). 50 % af denne værdi anvendes for håndfladerne).

Herudfra kan barnets eksponering beregnes:

Indånding (systemisk optag, mg/kg lgv/d) =
beregnet værelseskonc. mg/m³ x 12,5 m³/dag/20 kg

Indånding (eksponering lokalt øjne/luftveje, mg/m³) =
beregnet værelseskonc. mg/m³

Hudeksponering + sutning (mg/kg lgv/d) =
migration/cm² over 2 timer x 214 cm²/20 kg

4. Analyser af squishy legetøj

Formålet med analyserne af squishy legetøj (squishies) er at bestemme indholdet og afgivelsen af relevante kemiske stoffer til den efterfølgende risikovurdering.

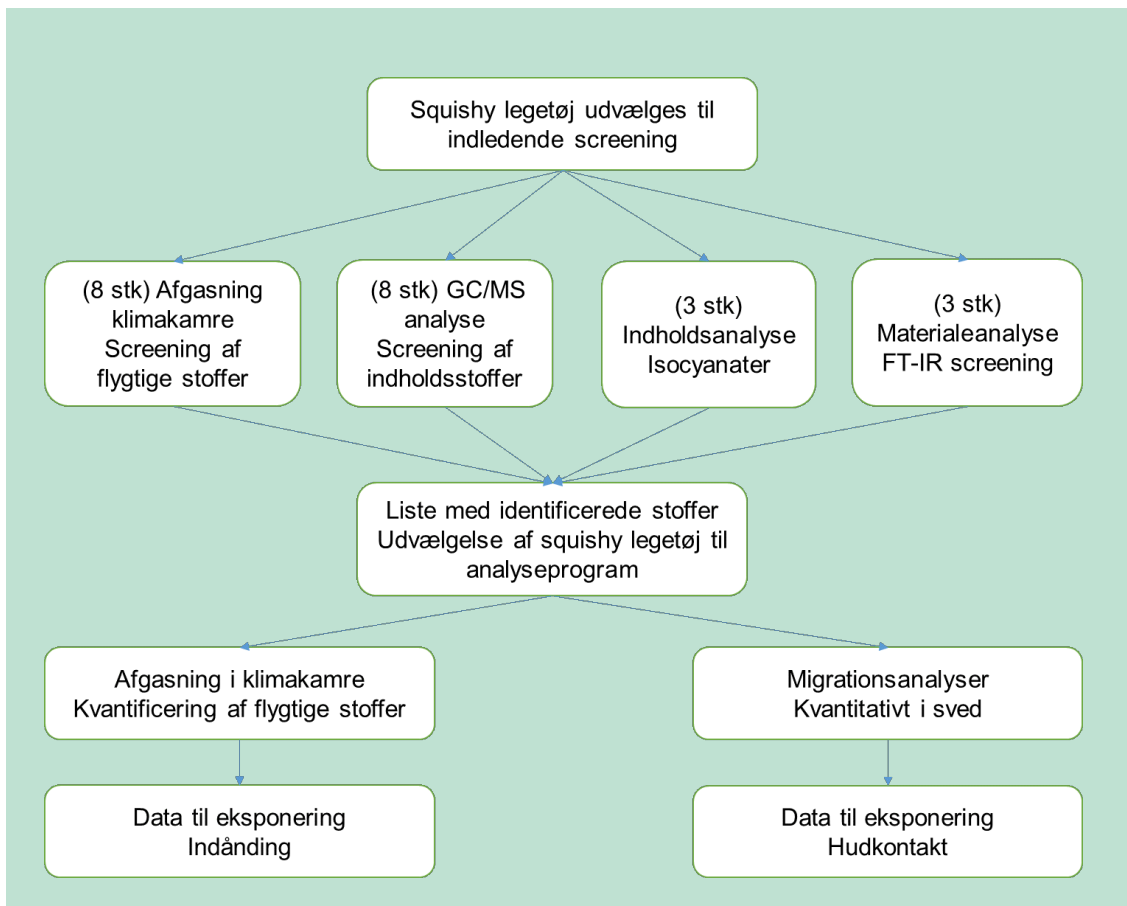
Der blev udvalgt forskellige squishies til kemiske analyser. Flere squishies er deklareret som tilsat parfume, hvorfor produkterne analyseres med fokus på de parfumestoffer, som er vurderet som allergifremkaldende af EU's Videnskabelige Komité for Forbrugersikkerhed (VKF) (SCCS, 2012). Hvis børn udsættes for stoffer, som er allergifremkaldende, er der risiko for, at de udvikler allergi, og derfor har der været særligt fokus på denne type stoffer. De specifikke parfumestoffer, som detekteres med de valgte metoder i denne undersøgelse, er udvalgte, da de er typisk industrielt anvendte stoffer med høj kommerciel tilgængelighed og der findes tilgængelige referencestandarder til analyserne. I den indledende kortlægning af squishy legetøj er der også fundet andre stoffer, der kan give anledning til en parfumeret kemisk lugt. Derfor har andre stoffer, der afgasser og migrerer fra squishies, interesse, fx rester af opløsningsmidler, opskumningsmidler, flammehæmmere, konserveringsmidler og restmonomerer, som også kan bidrage til squishy produkternes lugt og risiko ved eksponering.

På baggrund af indledende kemiske analyser og screeninger besluttes det, hvilke kvantitative analyser, der skal foretages, for at vurdere risikoen ved leg med de indkøbte produkter. Der foretages kvantitativ bestemmelse af afgang og migration af parfumestoffer og andre stoffer, som er fundet i de indledende screeninger, og som vurderes at være problematiske for børns sundhed. Analyserne foretages, så migrations- og afgangstiderne er realistiske i forhold til eksponeringsscenarierne, således at de kan anvendes til at foretage risikovurderinger.

4.1 Analyseprogram

Der er i denne undersøgelse lagt et analyseprogram for udvalgte squishies, som har taget udgangspunkt i de opsatte eksponeringsscenarier og i den viden, der er opnået i forbindelse med kortlægningen om materialetype og forventelige indholdsstoffer i squishy legetøj.

Analyseprogrammet blev sammensat i samarbejde med Miljøstyrelsen og er opdelt i to trin: 1) En screening, som omfattede analyse af indholdsstoffer og afgang i klimakamre, og 2) en supplerende materialebestemmelse. Ud fra resultater af den indledende screening blev kvantitative analyser af stoffer, der afgasser i klimakammer og frigives ved migration, gennemført. Analyseprogrammets forløb er illustreret i FIGUR 1.



FIGUR 1. Grafisk repræsentation af forslag til analyseforløb i to trin.

4.2 Valg af prøver og analyser til indledende screening

Ved igangsætning af undersøgelsen er der med baggrund i de samme kriterier, som er anvendt til indkøb af squishies, udvalgt otte produkter til indledende analyse af indholdsstoffer (screening med GC/MS) og afgangning af flygtige kemiske stoffer (klimakammertest). Disse analysemetoder er udvalgt pga. projektets fokus på flygtige organiske forbindelser, og det er valgt, at de samme otte produkter analyseres for indhold og for afgangning for så vidt muligt at kunne sammenholde resultaterne og bedømme frigivelsen fra produkterne.

Screeningsanalyserne ved GC/MS dækker et omfattende antal flygtige og semifygtige organiske stoffer. Metoden er velegnet til aromatiske og overvejende apolære organiske stoffer med et kogepunkt mellem 60°C og 500°C, afhængig af det specifikke stof. Listen over forbudte parfumestoffer i legetøj (Bilag 1, TABEL 15) viser, at stofferne tilhører flere forskellige kemiske stofklasser, herunder monoterpener, aldehyder, alkoholer, syrer og estre, som alle er flygtige organiske forbindelser (VOC).

Mange parfumestoffer er kategoriseret som allergifremkaldende. 26 parfumestoffer, som bl.a. er deklarationspligtige i kosmetik pga. allergene effekter (SCCS, 2012) er ligeledes inkluderet i de 55 regulerede stoffer i Legetøjsbekendtgørelse og er enten forbudte eller deklarationspligtige i legetøj (BEK nr. 309 af 3/4/2017). 15 af disse stoffer er forbudte i legetøj, og de resterende 11 stoffer skal deklareres, hvis de forekommer i en koncentration over 100 mg/kg (angivet i Bilag 1, TABEL 15 med *). SCCS har i alt identificeret 82 parfumestoffer, som kendte kontaktallergener baseret på klinisk erfaring (SCCS, 2012).

Lavmolekylære aldehyder er meget flygtige (VVOC) med 1 til 4 kulstof (C1-C4) og kan derfor ikke analyseres ved samme metode som VOC. Det er besluttet, at medtage analyse af C1-C4-aldehyder i de indledende undersøgelser, idet de både er lugtrelevante og har en klassificering, som anses for relevante i forhold til børns eksponering.

Der er udvalgt otte squishies til indledende screening af både indholdsstoffer og stoffer som afgasser for at danne et overblik over hvilke stoffer, der kunne være relevante at undersøge yderligere. De otte prøver er udvalgt, så de så vidt muligt repræsenterer den forholdsmæssige fordeling, der er besluttet i forbindelse med indkøb, afsnit 2.6. Der er udvalgt 4 squishies købt i fysiske danske butikker, 2 squishies købt i danske netbutikker og 2 squishies købt i netbutikker fra ikke-EU lande (kinesiske producenter). I prøvevalget er der en overvægt af squishies fra fysiske danske butikker i forhold til de opsatte mål (50 % mod 10-20 %), hvilket dels skyldes meget lange leveringstider fra netbutikker fra ikke-EU lande og dels at der i valg af prøver også er prioriteret i forhold til bl.a. duften af prøverne og pris. De otte produkter og udførte analyser er listet i TABEL 2. Af de otte produkter er tre produkter udvalgt til identifikation af materialetype (IR-karakterisering). Disse tre udvalgte prøver analyseres ligeledes for isocyanater, der kan forekomme som restmonomer i PUR-materialet og er kraftigt luftvejsirriterende.

Et produkt er mærket med 'Contains non-toxic additive designed to taste bad', men ingen angivelse af det konkrete stof (024). Fire produkter er mærket med advarsel om, at de ikke må spises eller ikke er fødevarer (048, 051, 054, 056) og to produkter angiver, at de indeholder duft 'scented' (051, 054). Yderligere angives tre produkter at have unikke egenskaber som 'slow rising' (051, 054) og 'improved formula' (024).

TABEL 2. Udvalgte produkter til screeningsanalyser

Produkt nr.	Analyse udført	Indkøbspris i kr.	Vægt (gram)	Forhandlertype
024	Klimakammertest GC/MS- screening	150,00	94	Fysisk dansk butik
038	Klimakammertest GC/MS- screening IR Isocyanatanalyse	69,00	63	Dansk netbutik
043	Klimakammertest GC/MS- screening	49,00	116	Netbutik fra ikke-EU land
048	Klimakammertest GC/MS- screening	79,00	102	Dansk netbutik
051	Klimakammertest GC/MS- screening	60,00	110	Fysisk dansk butik
054	Klimakammertest GC/MS- screening	70,00	52	Fysisk dansk butik
056	Klimakammertest GC/MS- screening IR Isocyanatanalyse	49,95	45	Fysisk dansk butik
061	Klimakammertest GC/MS- screening IR Isocyanatanalyse	13,30	76	Netbutik fra ikke-EU land

4.3 Indledende analyser

4.3.1 Materialebestemmelse ved FTIR

Formål

Formålet med analysen er at bekræfte, at det anvendte materiale er polyurethan.

Prøveforberedelse

Der blev skåret et stykke skum uden bemaling ud af hver af de tre squishies (038, 056 og 061). Der er målt direkte på skumstykkerne uden yderligere prøveforberedelse.

Analysemetode

FTIR-spektroskopi er foretaget på et 4500a FTIR-instrument fra Agilent Technologies. Der er målt tre steder på skummet fra hver af de tre prøver. Spektrene er optaget med ATR-metoden (attenuated total reflectance) med 32 gentagelser og en spektralopløsning på 8 cm⁻¹. Der er søgt i referencespektre fra databaser fra Agilent, Sigma Aldrich og Smiths Detection.

TABEL 3. Resultater fra analyse af udvalgte isocyanater i tre squishies. LOD = detektionsgrænsen (limit of detection).

Enhed: mg/kg		Produktnummer		
Isocyanat	CAS-nr.	038	056	061
Sum af 2,6-TDI og HDI	91-08-7 og 822-06-0	0,18	<LOD	<LOD
2,4-TDI	584-84-9	0,59	<LOD	<LOD
4,4-MDI	101-68-8	0,06	0,13	0,08
4,4-HMDI	5124-30-1	0,65	0,24	0,56
SUM af isocyanater	-	1,5	0,4	0,6

I forbindelse med analyserne blev det bemærket, at ekstraktet var uklart. Ved centrifugering af ekstraktet blev en separat, flydende fase isoleret, men ikke yderligere analyseret. Erfaringsmæssigt er ekstrakter af rene PUR-skum-materialer klare. Den isolerede fase lagde sig under dichlormethanfasen og var flydende. Det blev ved visuel bedømmelse anslået, at denne fase udgjorde under 5 % af det samlede volumen.

Genfindingsforsøg for individuelle isocyanater er udført for alle analyserede squishies ved at tilsætte en kendt koncentration af de enkelte isocyanater under ekstraktionen. Resultaterne viste stor variation i det analyserede indhold af isocyanater. Denne variation tilskrives høj kompleksitet af det materiale, som analyseres. Faseseparationen kan medføre en ikke fastsat usikkerhed i de angivne resultater. Usikkerheden kan ikke bestemmes inden for dette projekt, og faseseparation kan medføre, at indholdet af isocyanat underestimeres, da partitionsforholdet mellem faserne ikke er bestemt.

4.3.3 Screening af indholdsstoffer ved ekstraktion og GC/MS

Formål

GC/MS-screening er et velegnet redskab i forbindelse med en indledende vurdering af en række forskellige materiale- og produkttyper, herunder squishies. Screeningen er foretaget med henblik på at identificere indholdsstoffer, som er til stede i relevant niveau i forbindelse med eksponering via hudkontakt med eller oralt indtag af produktet. GC/MS-screeningen giver et overblik over indholdet af et stort antal organiske stoffer, som kan have fysiologisk effekt. Det kunne fx være parfumestoffer, organiske solventer, flammehæmmere og monomerer.

Prøveforberedelse

Delprøver af ca. 1,0 gram (præcist afvejede) blev neddelte og ekstraheret under mekanisk omrystning med 40 mL ekstraktionsvæske bestående af 1:4-blanding af methanol og dichlormethan tilsat interne standarder. Prøverne blev nedbrudt ved ekstraktionen på nær en lille mængde 'fnuller'.

Analysemetode

Ekstraktet blev analyseret ved gaskromatografi koblet med masseselektiv detektion (GC/MS) med en DB-XLB 60 m GC-kolonne. Indholdet af flygtige og semiflygtige organiske stoffer i produkterne kan identificeres ved brug af denne metode, idet de aktuelle massespektre bliver sammenlignet med massespektre i NIST-biblioteket, dvs. en database med massespektre for mere end 500.000 kemiske forbindelser. For undersøgelse af overensstemmelse mellem et givent spektrum og NIST-biblioteket angives en hitrate mellem ukendt stof og biblioteksreferencen. Hitraten er en matematisk beregning for hvor tæt en overensstemmelse der er mellem referencespektret af et stof i NIST-biblioteket og spektret af det pågældende stof i analysen. Hitraten beregnes ud fra den relative intensitet mellem de 10 mest intensive masser målt ved massespektrometri og de ti mest intensive masser for alle stoffer i biblioteket. Identifikation fra NIST-biblioteket anses for vejledende, og der bør således udføres stofspecifik analyse med

referencestoffer for endegyldig positiv identifikation af indholdsstofferne. Identifikation fra NIST-biblioteket kan danne grundlag for en vurdering af, om det er relevant at gå videre med migrationstest for specifikke flygtige og/eller semiflygtige organiske stoffer.

Indholdet af identificerede indholdsstoffer er beregnet som naphthalenækvivalenter, og kvantificering af de enkelte komponenter skal derfor ses som værende semikvantitative, da komponenternes responsfaktor ved analysen kan variere fra naphthalens responsfaktor.

Detektionsgrænsen er estimeret til 5 - 100 mg/kg, afhængigt af stoffet. Der vil være stoffer, som ikke vil give respons med det valgte analyseapparat. Usikkerheden på analyserne er estimeret til overordnet 30 % RSD og er meget stofafhængigt.

Resultater

Der er foretaget gaskromatografisk analyse efter opløsning af squishy legetøj i methanol/dichlormethan. Squishies blev opløst, men gav et fast restprodukt af partikler i væsken. Da PUR ikke opløses fuldstændigt i methanol/dichlormethan-blandingen, er dette en indikation på, at polymermaterialet anvendt til squishies ikke blot indeholder PUR-elementer, men også kan indeholde side- eller hovedkæder af anden polymertype.

Ved ekstraktion går polymeren i opløsning og bliver nedbrudt, hvilket kan give anledning til fund af stoffer, som fx de aminholdige forbindelser, der kan have været anvendt som additiver for at opnå en given mekanisk egenskab, men som ikke er tilgængelige for frigivelse til anvendte migrationsvæsker, da disse ikke nedbryder materialet som solventet anvendt til ekstraktion gør.

Resultaterne for indholdsanalyserne er præsenteret i Bilag 4.1 – Bilag 4.3. På baggrund af hitrate og vurdering er alle identifikationer kategoriseret i kategori 1 til 3. Kategori 1 er stoffer, som er sikkert identificeret ud fra NIST-bibliotek (høj hitrate) og bekræftet ved specialistvurdering. Kategori 2 er stoffer, som af specialist er vurderet til at være sikkert identificeret, til trods for mindre overensstemmelse med NIST-biblioteket end kategori 1-stoffer. Kategori 3 er stoffer, som har en usikker identifikation, dvs. at de listede stoffer formentligt ikke er korrekt identificeret, men er stoffer med lignende molekylestruktur og kemisk funktionalitet som de listede stoffer.

Der er evalueret på ca. 100 toppe i hver af de otte squishies, og der kunne med stor sikkerhed foretages en identificering (kategori 1) af 35 stoffer. Der var 16 stoffer, som kunne bestemmes som værende formentligt sikkert identificeret (kategori 2). Usikkerheden af kategori 2 kan for eksempel skyldes, at der enten har været co-eluering med andre indholdsstoffer eller behov for manuel identificering af nedbrydningen. Derfor var direkte overensstemmelse med MS-biblioteket ikke muligt. 22 stoffer kunne ikke identificeres, men MS-spektret var sammenligneligt med spektret for et andet stof. Der er altså tale om uidentificerede stoffer, som formentlig har stor kemisk lighed med det listede stof (kategori 3).

De 35 stoffer i kategori 1 er overvejende stoffer, der sandsynligvis har oprindelse i polymersystemet, hvor der findes en større mængde af aminforbindelser, som kan have været anvendt som copolymer. Herunder kan nævnes dimethylaminoethanol, dimethylformamid, octadecenamid, triethyldiamin og pentamethyldiethyltriamin. Der findes også triethylphosphat, som formentlig er katalysatorrest fra polymeriseringsprocessen. Udover aminforbindelser kan det nævnes, at der findes ftalater (DEP og DEHP), cyclohexanon og octadecyl di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (Irganox 1076) i produkterne. Der findes også 4,4'-methylenebisbenzenamin, som sandsynligvis er monomerrest.

De 16 stoffer i kategori 2, der er bestemt uden direkte overensstemmelse med MS-bibliotek, adskiller sig fra ovenstående ved ikke at være lige så bredt repræsenteret i de otte produkter.

Det kan skyldes, at de er forsvundet helt i co-eluering i nogle af prøverne. Der ses bl.a. duftstofferne versalid og galaxolid, som dog hverken er blandt de 55 forbudte eller 11 deklarationspligtige parfumestoffer, der er reguleret i legetøjsdirektivet (EC 2009/48/EF), og der ses den organophosphor-baserede brandhæmmer Tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) i et enkelt af produkterne. Der findes endvidere lave koncentrationer (<10-16 mg/kg) af den reaktive radikalinitiator azobisisobutyronitril (CAS nr. 78-67-1) i tre af produkterne, hvilket kan tyde på en ufuldstændig polymerisering under produktionen.

De 22 stoffer, som ikke er identificeret (kategori 3), men for hvilke der kunne gives et bud på den kemiske funktionalitet, er af lignende kemisk karakter som stofferne omtalt ovenfor. Af interessante stoffer kan nævnes et stof, der ligner 4,4'-methylenbis benzenamin, men som har forskelle i MS-spektret, der indikerer, at det må være et andet stof. Det er formentlig også monomerrest. Af andre stoffer kan nævnes en organophosphor-forbindelse i et af produkterne, som formentlig er en brandhæmmer, samt et stof, som formentlig er DBP-ftalat, samt et stof, der kan være ethylformen af DMAE.

Der er ikke fundet spor af klorerede stoffer, og der er ikke set henfald med den karakteristiske isotopfordeling af chlor. Det er derfor vurderet, at der sandsynligvis ikke er chlorparaffiner i produkterne (SCCP/MCCP).

I massespektrene fra indholdsscreeningerne blev der fundet spor af glykol- og siliciumforbindelser. Dette kan være fx dele af polymeren som er nedbrudt ved opløsning, eller der kan være tale om frie opløsningsmidler, som er tilsat for at opnå specifikke fysiske egenskaber for materialet.

4.3.4 Screening for afgangning af flygtige stoffer i klimakammer

Formål

Formålet med screeningen er at identificere, hvilke flygtige stoffer der findes i afgangningerne fra hele squishies, når de klemmes ved leg. Metoden finder de stoffer, som frigives til indeklimaet, og dermed identificeres de stoffer, som børn kan blive eksponeret for.

Metode

Afgangning af flygtige stoffer blev udført i 113 L klimakammer i henhold til en modificeret version af veletablerede testmetoder (ISO 16000-9 og EN 16516) for materialers afgangning ved 23 °C, 50 % RH og et luftskifte på ½ gang i timen (0,5 h⁻¹). Prøvetagning og analyse af VOC blev foretaget i henhold til ISO 16000-6, mens prøvetagning og analyse af aldehyder blev foretaget i henhold til ISO 16000-3.

Der blev udtaget en luftprøve på det relevante opsamlingsmedie med kalibrerede pumper fra det tomme kammer, og der blev desuden udtaget luftprøver fra kammeret med prøvemateriale. Opsamlingsvolumen er angivet for hver stofgruppe og metode. Luftprøver opsamledes på kalibrerede GilAir Plus-pumper.

En time efter, at squishy er blevet presset sammen 10 gange inde i klimakammeret, blev der opsamlet hhv. 0,4 liter og 4 liter luft på Tenaxrør ved et flow på 80 mL/min til VOC-analyse samt 30 liter luft på 2,4-dinitrophenylhydrazine-filter (DNPH) ved et flow på 650 mL/min til carbonylanalyse.

Modificeret ISO 16000-6 Screeningsanalyser for afgassede stoffer fra klimakammertest ved TDS-GC/MS: De opsamlede VOC'er på Tenax blev desorberet termisk (TDS) og analyseret ved gaskromatografi koblet med masseselektiv detektion (GC/MS) på et Gerstel-Agilent system med en 60 m DB-5 GC-kolonne.

Identiteten af VOC blev fundet ved søgning på Wiley W9N11 ved overensstemmelse med MS-spektret på over 80 %. De identificerede VOC'er kvantificeres og rapporteres som toluenækvivalenter, jf. EN 16516, for koncentrationer over 5 µg/m³. De identificerede stoffers aktuelle koncentrationer og de tilhørende toluenækvivalenter vil ligge tæt op ad hinanden, hvis de identificerede stoffers respons på MS-signal ligner toluens respons. Det vil sige at fx toluenækvivalenter for aromatiske kulbrinter, BTEX (benzen, toluen, xylene), som ligner toluen i respons på MS-signalet, vil være tæt på den aktuelle koncentration. Detektionsgrænsen (LOD) er stofafhængig, men er typisk 1 - 10 ng på Tenaxmedie, som svarer til 0,25 - 2,5 µg/m³ i luft ved opsamling af 4 liter luft. Ved opsamling af 0,4 liter luft vil detektionsgrænsen være 2,5 - 25 µg/m³ luft. Der opsamles også luftprøver med et lavt volumen for at kvantificere stoffer med høje koncentrationer, så den øvre kvantifikationsgrænse ikke overskrides. Polære stoffer har generelt højere detektionsgrænse, og i specielle tilfælde, som fx dimethyl aminoethanol, er den helt oppe på over 24 µg/m³. Analyseusikkerheden for VOC er stofafhængig, men ligger inden for 30 % (RSD, relativ standardafvigelse).

Modificeret ISO 16000-3 Bestemmelse af flygtige carbonyler (aldehyder og ketoner) opsamlet på 2,4-dinitrophenylhydrazine-filter (DNPH): De opsamlede carbonyler derivatiseres på filtret og elueres med acetonitril. Efterfølgende analyseres de ved HPLC med UV-detektion og identificeres ved retentionstid og UV-spektrum, og kvantificeres vha. kalibrerede referencestoffer. Detektionsgrænserne (LOD) er hhv. 0,03 µg for formaldehyd, acetaldehyd, butanal og acrolein og 0,05 µg for propanal og crotonaldehyd på DNPH-medie. Analyseusikkerheden for carbonyler er 7,5 % (RSD, relativ standardafvigelse).

Resultater

Resultaterne for afgasningsanalyserne af flygtige organiske stoffer, carbonyler og VOC'er er præsenteret i hhv. Bilag 5.1 og Bilag 5.2.

Der er fundet flere parfumestoffer i afgasningerne: D-limonen, benzylalkohol, L-linalool, 3-Caren, alfa-pinen og beta-pinen.

N,N-Diimethylformamid (DMF), N,N-dimethylaminoethanol, triethylendiamin, bis(2-(dimethylamino)ethyl) ether, 1,2-ethandiamin og N-[2-(dimethylamino)ethyl]-N,N',N'-trimethylcyclohexanon er fundet i høje koncentrationer.

Resultatet af bestemmelsen af flygtige aldehyder er angivet i TABEL 4. Udover indholdet af aldehyder er der i to squishies (043 og 054) fundet 2-butanon, som detekteres ved aldehydanalysen og TDS-GC/MS-analysen (se Bilag 5.2), i meget høje koncentrationer. 2-Butanon har en carbonylgruppe, der binder sig til opsamlingsmediet (DNPH), og kan derfor hæmme opsamlingen af andre aldehyder på DNPH (prøver markeret med * i TABEL 4).

TABEL 4. Resultat af aldehydanalyse i luftprøver.

Stof	CAS-nr.	Produktnummer							
		024	038	043*	048	051	054*	056	061
Formaldehyd	50-00-0	11	23	8,2	3,1	19	4,6	9,7	6,6
Acetaldehyd (ethanal)	75-07-0	6,6	17	27	8,0	30	8,1	18	10
Propanal	123-38-6	1,5	6,4	19	1,9	5,3	5,2	3,3	2,0
Butanal	123-72-8	1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Acrolein	107-02-8	< 1,0	< 1,0	< 1,0	4,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Crotonaldehyd (butenal)	4170-30-3	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7

*Rørets DNPH-kapacitet er opbrugt, hvorfor indholdet kan være højere.

4.4 Sammenfatning af resultater fra indledende analyser

Materialebestemmelsen viser, at squishies hovedsageligt består af PUR-skum (Bilag 3). I GC/MS screeningsanalyserne ses der stoffer som kan indikere, at der er tale om en modificeret PUR, som giver squishies deres karakteristiske tekstur. Der er formentligt tale om PUR-typen LRPu, som bl.a. kendes fra memory foam-produkter. Materialetypen kan sammentrykkes og vil holde sin form i en vis periode, hvorefter det langsomt vil vende tilbage til sin originale form. Den viskoelastiske egenskab ved materialet kan opnås ved at have færre kovalente krydsbindinger og flere non-kovalente bindinger.

Squishies opførte sig ikke som normale PUR-produkter, hverken ved ekstraktion til isocyanat-analyse eller ved indholdsscreening. Screeningsanalyse ved ekstraktion medfører en opløsning og delvis nedbrydning af polymeren, hvilket kan give anledning til fund af stoffer, som er bundet fysisk og/eller kemisk i produktet under normal brug og derfor ikke vil kunne findes i afgangning eller migrationsanalyserne. Det kan ikke afvises at stofferne er tilsat i fri form til materialet, og dermed ikke kemisk bundet til polymernetværket (kovalent binding), for at opnå specifikke materialeegenskaber. Derfor kan der være risiko for, at en vis frigivelse af stofferne under brug kan forekomme afhængig af de enkelte stoffers fysisk-kemiske egenskaber.

Resultaterne af GC/MS screening kan ses i Bilag 4. Der er evalueret på ca. 100 toppe i hver af de otte squishies, og der kunne med stor sikkerhed foretages en identificering (kategori 1) af 35 stoffer. Der var 16 stoffer, som kunne bestemmes som værende formentligt sikkert identificeret (kategori 2). 22 stoffer kunne ikke identificeres, men MS-spektret var sammenligneligt med spektret for et andet stof, dvs. formentlig har stor kemisk lighed med det listede stof (kategori 3).

De 35 stoffer i kategori 1 er formentlig overvejende stoffer med oprindelse i polymersystemet, fx aminforbindelser (dimethylaminoethanol, dimethylformamid, octadecenamid, triethyldiamin og pentamethyldiethyltriamin), som anvendes i forbindelse med fremstilling af polymermaterialet. Der findes også triethylphosphat, som formentlig er katalysatorrest fra polymeriseringsprocessen. Der findes ligeledes ftalater (DEP og DEHP), cyclohexanon og octadecyl di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (Irganox 1076) i produkterne, samt 4,4'-methylenebis benzenamin, som formentlig er en monomerrest.

Blandt de 16 stoffer i kategori 2 ses bl.a. duftstofferne versalid og galaxolid, den organofosfor-baserede brandhæmmer Tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP) og spor af den reaktive radikalinitiator azobisisobutyronitril, hvilket kan tyde på en ufuldstændig polymerisering under produktionen. Der blev ligeledes fundet spor af glykol- og siliciumforbindelser, som eluerer i en mængde, som indikerer, at det må være rester af polymerkæden.

De 22 stoffer, som ikke er identificeret (kategori 3), men for hvilke der kunne gives et bud på den kemiske funktionalitet, er af lignende kemisk karakter som stofferne omtalt ovenfor, bl.a. aminer, organofosforforbindelser, og ftalater.

Der er ikke fundet spor af chlorerede stoffer, og der er ikke set henfald med den karakteristiske isotopfordeling af chlor. Det er derfor vurderet, at der sandsynligvis ikke er chlorparaffiner i produkterne (SCCP/MCCP).

Tre udvalgte squishies er analyseret for fem specifikke isocyanater. Resultaterne viser, at disse restmonomerer forefindes i de analyserede squishies. Komplexiteten af materialet influerer på analyserne, men en estimeret worst case-totalværdi på 1,5 mg/kg af isocyanat er fundet i den squishy, der har det højeste indhold.

I seks ud af otte squishies er koncentrationerne af formaldehyd, acetaldehyd, propanal, butanal, acrolein og crotonaldehyd som analyseres ved afgangning under 10 µg/m³ luft i de udførte screeninger for afgangning af flygtige stoffer (Bilag 5.1).

4.5 Indledende farevurdering af screeningsresultater

For at fokusere mht. det videre analytisk kemiske arbejde er det afgørende at prioritere målinger og vurderinger på de mest betænkelige stoffer, der er fundet i screeningsanalysen. Der foretages derfor en indledende farevurdering for at indkredse de stoffer, der besidder de mest problematiske effekter. Disse stoffer udpeges ud fra stoffernes harmoniserede klassificering eller hvis denne ikke findes ud fra stoffernes klassificering angivet i REACH-registreringen af stofferne.

Følgende klassificeringer prioriteres:

- CMR 1A, 1B, 2
- STOT RE 1,2
- STOT SE 1,2
- Acut tox 1,2,3
- Skin sens 1
- Resp sens 1

Dernæst vurderes stoffernes relevans for en videre prioritering ud fra de niveauer, der er målt, idet stoffer med meget høje niveauer også bør prioriteres, selvom de ikke lever op til prioriteringen for klassificering. Endelig prioriteres parfumestoffer, da dette på forhånd er udvalgt som fokusstoffer i projektet.

Med disse kriterier for prioritering er resultaterne for indholdsanalyserne og afgangningsanalyser blevet vurderet. I Bilag 4 vedrører resultaterne for indholdsanalyserne og Bilag 5 vedrører resultaterne fra afgangningsanalyserne angiver sidste kolonne i tabellerne resultatet af prioriteringen for de enkelte fundne stoffer.

TABEL 5. Prioriterede indholdsstoffer og koncentrationsestimat (i naphthalenækvivalenter) på baggrund af GC/MS screeningen i Bilag 4.

Stofnavn	CAS-nr.	Fareklasse	H-sætning	Prioritering	Konc. i screening for indhold ved GC/MS (mg/kg)
Dioxan	123-01-1	Eye Irrit. 2, STOT SE 3, Carc. 2	H319 H335 H351	Ja, klassificering	10-29
N,N,-dimethylaminoethanol	108-01-0	Acute Tox. 4 Acute Tox. 4 Skin Corr. 1B Acute Tox. 4	H302 H312 H314 H332	Ja, høj koncentration	62-421***
N, N-dimethylformamid	68-12-2	Acute Tox. 4, Eye Irrit. 2, Acute Tox. 4, Repr. 1B	H312 H319 H332 H360d	Ja, klassificering og høj koncentration	24-274
Triethylendiamin	280-57-9	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1	H302 H315 H318	Ja, høj koncentration, også afgangning	119-1198***
Bis(2-(dimethylamino)ethyl) ether	3033-62-3	Acute Tox. 4, Acute Tox. 3, Skin Corr. 1B, Eye Dam. 1, Acute Tox 4	H302 H311 H314 H318 H332	Ja, høj koncentration	288-448***
Phenol*	108-95-2	Acute Tox. 3, Acute Tox. 3, Skin Corr. 1B, Acute Tox. 3, Muta. 2, STOT RE 2	H301 H311 H314 H331 H341 H373	Ja, klassificering	10-50***
Linalool	78-70-6	Skin sens 1B	H317	Ja, klassificering	40-60***
Pentamethyldiethylen-triamin	3030-47-5	Acute Tox. 4, Acute Tox. 3, Skin Corr. 1B	H302 H311 H314	Ja, høj koncentration,	44-754***
2-ethylhexylsyre	149-57-5	Repr 2	H361d	Ja, klassificering	17-24
4-tert-butylcyclohexyl acetat	32210-23-4	Skin sens 1B	H317	Ja, klassificering	19-47
3-(4-Isopropylphenyl)-2-methylpropionaldehyd	103-95-7	Skin Irrit. 2, Skin Sens. 1B	H315 H317	Ja, klassificering	22
BHT (Butylated Hydroxytoluene)	128-37-0	-	-	Ja, hormonforstyrrende	23-91
4,4'-methylenebis benzenamin	101-77-9	Skin sens 1, Muta 2, Carc 1B, STOT SE 1, STOT RE 2	H317 H341 H350 H370 H373	Ja, klassificering	64-271
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-methylphenol eller Drometrizol	4998-48-5 eller 2440-22-4	Skin sens 1	H317	Ja, klassificering	44
Bis(2-ethylhexyl) phthalat (DEHP)**	117-81-7	Repr 1B	H360d	Ja, klassificering	243
Versalid (duftstof)	88-29-9	-	-	Ja, parfumestof	138
Galaxolid (duftstof)	1222-05-5	-	-	Ja, parfumestof	20-174

* Phenol er fundet i meget lav koncentration og med interferens.

** Ftalater har uhyre lav migrationsrate til vandige migrationsvæsker

***også detekteret ved afgangning, se Bilag 5

For alle disse stoffer gælder, at de er interessante med hensyn til migration pga. forholdsvis lav flygtighed. Især stoffer klassificeret for hudallergi (bl.a. parfumestofferne) vurderes relevante, idet selv meget lav eksponering for denne type stoffer kan medføre risiko for hudsensibilisering.

N,N-dimethylformamid (DMF) og N,N-dimethylaminoethanol (DMAE) blev fundet i forholdsvis store koncentrationer i både afgangning og indholdsanalyser og kunne derfor også være interessante i forhold til migration.

Der er fundet indtil flere aminer bla. triethylenediamin og pentamethyldiethylenetriamin i screening af ekstraktet fra squishies. Aminer kan være problematiske i forhold til ekstraktion til organisk solvent, da aminen kan blive protoneret og derved være mindre tilbøjelig til at blive ekstraheret ud i organisk solvent. At der er fundet en amin er et tegn på, at den er tilstede og at den kan analyseres ved metoden, men det er ukendt hvilken matrice-effekt der er tilstede og om resultatet er undervurderet i forhold til det målte respons. Endelig er stofferne prioriteret til afgangningsanalyserne, hvor stofferne sandsynligvis vil være mere kritiske pga. evt. irriterende effekter af dampene.

DEHP anses for mindre relevant idet stoffet pga. af dets høje fedtopløselighed ikke migrerer til kunstig svedvæske i migrationstest.

Ud fra en samlet vurdering med hensyn til klassificering, indholdsniveau fundet i screening og under hensyntagen til analytisk kemisk metode blev projektgruppen sammen med Miljøstyrelsen enige om at fokusere på følgende stoffer i forhold til efterfølgende migrationstest:

- N,N-dimethylformamid (DMF)
- N,N-Dimethylaminoethanol (DMAE)
- Parfumestoffer (de 26 deklareringspligtige i kosmetik)

Fra afgangningsanalyserne i Bilag 5 er stofferne i TABEL 6 således blevet prioriteret til yderligere vurdering.

TABEL 6. Prioriterede afgangningsstoffer og koncentrationsestimat (i tolueneækvivalenter) på baggrund af screeningsresultater i Bilag 5.

Stof	CAS-nr.	Klassificering	H-sætning	Prioritering	Konc. i screening ved afgangning (ug/m ³)
Methylene chlorid	75-09-2	Carc. 2	H351	Ja, klassificering	<5-10
N,N-Dimethylaminoethanol	108-01-0	Acute Tox. 4 Acute Tox. 4 Skin Corr. 1B Acute Tox. 4	H302 H312 H314 H332	Ja, høj koncentration	96-840*
Toluen	108-88-3	Skin Irrit. 2 Asp. Tox. 1 STOT SE 3 STOT RE 2 Repr. 2	H315 H304 H336 H373 H361d	Ja, klassificering	7-95
N,N-dimethylformamid	68-12-2	Acute Tox. 4 Eye Irrit. 2 Acute Tox. 4 Repr. 1B	H312 H319 H332 H360D	Ja, klassificering Er på REACH kandidatliste pga. Repr. 1B.	210-3700*
Benzene, ethyl-	100-41-4	Acute Tox. 4 Asp. Tox. 1 STOT RE 2	H332 H304 H373	Ja, klassificering	16-340

Stof	CAS-nr.	Klassificering	H-sætning	Prioritering	Konc. i screening ved afgangning (ug/m ³)
			(hearing organs)		
m-Xylen	108-38-3	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Acute Tox. 4	H312 H315 H332	Ja, høj koncentration	<5-510
p-Xylen	106-42-3	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Acute Tox. 4	H312 H315 H332	Ja, høj koncentration	<5-120
Styren	100-42-5	Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 Acute Tox. 4 STOT RE 1 Repr. 2	H315 H319 H332 H372 (hearing organs) H361d	Ja, klassificering	20-40
o-Xylen	95-47-6	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Acute Tox. 4	H312 H315 H332	Ja, høj koncentration	14-460
Cyclohexanon	108-94-1	Acute Tox. 4	H332	Ja, høj koncentration	630-6800
Alpha-pinen, (-)-	80-56-8	Acute Tox. 4 Asp. Tox. 1 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1	H302 H304 H315 H317	Ja, klassificering og parfumestof	7-14
Cyclotetrasiloxan, octamethyl-	556-67-2	Repr. 2	H361f	Ja, klassificering	1-15
2-Beta-pinen	127-91-3	Asp. Tox. 1 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1B	H304 H315 H317	Ja, klassificering og parfumestof	<5
Delta 3-Caren	13466-78-9	Asp. Tox. 1 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1	H304 H315 H317	Ja, klassificering og parfumestof	9-19
Phenol	108-95-2	Acute Tox. 3 Acute Tox. 3 Skin Corr. 1B Acute Tox. 3 Muta. 2 STOT RE 2	H301 H311 H314 H331 H341 H373	Ja, klassificering	1-10*
Triethylendiamin	280-57-9	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1	H302 H315 H318	Ja, høj koncentration	480-920*

*Også detekteret i GC/MS screening for indhold, se Bilag 4.

Det bemærkes at formaldehyd ikke er medtaget til yderligere analyser og vurdering. Dette skyldes at stoffet er fundet ved relativ lav koncentration i forhold til den eksisterende indeklimaværdi for formaldehyd på 100 µg/m³. Endvidere kræver analyse af formaldehyd samt andre meget flygtige aldehyder en særlig analysemetode i forhold til analyse af de øvrige stoffer. Parfumestoffer er fundet i både afgangning og ekstraktionsanalyser i forskellig mængde. Der er fundet linalool i både ekstraktion og afgangning, mens pinen, caren og limonen primært er fundet i afgangningsanalyserne. De sidstnævnte er fundet i lave koncentrationer, hvilket sandsynligvis er hovedårsagen til, at de ikke bliver fundet ved ekstraktion.

4.6 Valg af prøver og metoder til kvantitative analyser for udvalgte stoffer

Det har ikke været muligt at inkludere alle stoffer, som har den prioriterede klassificering. Et analyseprogram som indeholder kvantitative analyser på afgangning i klimakammer og kvantitativ bestemmelse af migration af udvalgte stoffer er derfor opsat.

Der gennemføres stofspecifik kvantificering af udvalgte stoffer for i alt tolv squishies, de otte der blev udført kammertest på under screeningen samt yderligere fire squishies. Til afgangningstest i klimakammer og efterfølgende kvantificering af flygtige stoffer fokuseres på parfumestoffer (se listen over kvantificerede parfumestoffer i Bilag 6.1), kræftfremkaldende stoffer, aminer og chlorerede stoffer, som er fundet i de indledende screeninger (se stoffer som kvantificeres i Bilag 6.2). Totalt er der tale om afgangning af 12 squishies

Der gennemføres migration til kunstigt sved med de samme 12 squishies med efterfølgende stofspecifik analyse af DMF, 26 parfumestoffer samt DMAE i migrationsvæsken.

Migrationsvæske analyseres efterfølgende ved kørsel ved GC/MS og afgangningsforsøg med opsamling på Tenax® og efterfølgende analyse ved TD-GC/MS.

Prøvevalg

Der udføres migrationsanalyse på de otte squishies, som allerede er testet i indholdsscreening og for afgangninger af flygtige stoffer (VOC og aldehyder) i klimakammer, så data kan sammenholdes til vurdering af eksponering.

Derudover vælges fire produkter fra de resterende indkøbte squishies ud fra de samme kriterier, som blev anvendt til udvælgelse af de første otte prøver. To produkter er mærkede med advarsel om, at de ikke må spises/ ikke er fødevarer (33, 44) og et produkt angiver, at det indeholder duft 'scented' (44). De tolv valgte produkter er listet i TABEL 7. De samme squishies vælges til afgangning og migration, så resultater kan sammenholdes og de to bidrag til eksponering kan give et samlet billede for de enkelte produkter.

TABEL 7. Produkter udvalgt til trin to i analyseprogrammet. Prøver som ikke er analyseret under screening er markeret med [].

Produkt nr.	Pris i kr.	Vægt (g)
024	150	94
038 ^{*(A)}	69	63
043**	49	116
048 ^{*(B)}	79	102
051	60	110
054	70	52
056	49,95	45
061**	13,3	76
[033]	49	20
[034] ^{*(A)}	79	134
[044] ^{*(B)}	79	86
[063]**	54	142

*fra dansk internet butik, prøverne er indkøbt i to forskellige butikker, hhv. A og B

** fra Amerikansk internet butik, som forhandler produkter med lav pris primært fra kinesiske producenter

4.7 Kvantitativ bestemmelse af afgangning i klimakammer

Afgasningen til luft fra hele squishies af udvalgte stoffer efter kort tids leg (1 time) samt efter 3 dages henlæggelse i kammeret (3 døgn) måles for at bestemme, hvordan afgangning kan forventes at falde i de første dage efter udpakning og give mulighed for at vurdere risiko i forbindelse med et eksponeringsscenarie, hvor der antages afgangning til et større rum over en længere periode.

Der udføres en kvantificering af udvalgte flygtige stoffer af de tolv valgte prøver jf. metodebeskrivelsen i afsnit 4.3.4. VOC-forbindelserne er identificeret og kvantificeret over for rene reference-stoffer. Carcinogene stoffer i kategori 1 er kvantificeret og rapporteres i koncentrationer på $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og de andre problematiske stoffer, der blev udvalgt på baggrund af screeningen, er kvantificeret og rapporteres som " < 5 " hvis de er målt i en koncentration der ligger under $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Stoffer som er påvist og kvantificeret i kammertestene er angivet i TABEL 8.

Alle parfumestofferne (jf. Bilag 1.1), undtagen de to sidste Evernia-ekstrakter, er kalibreret og kvantificeret og de påviste parfumestoffer er angivet i TABEL 8. Tilstedeværelsen af Evernia Furfuracea Extrakt og Evernia Prunastri Extrakt kunne ikke be- eller afkræftes, da det ikke var muligt at skaffe referencestoffer.

Der er bekræftet afgangning af tre parfumestoffer (nævnt på Bilag 1.1) i de 12 squishies; Limonen og linalool som er deklareringspligtige, hvis indholdet i legetøjet overstiger $100 \text{ mg}/\text{kg}$ samt benzyl alkohol, som ikke må anvendes i legetøj. Limonen er fundet i meget høje koncentrationer i afgangningen fra squishy nr. 034 og 063, hvor afgangningen fra nr. 063 aftager fra ca. 1900 til $1100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mellem 1 time og 3 døgn. Da deklareringspligten går på indhold og der ikke er foretaget indholdsanalyse af limonen i de pågældende prøver, kan det hverken be- eller afkræftes om grænsen på $100 \text{ mg}/\text{kg}$ er overskredet. For linalool er der ligeledes fundet højest afgangning fra prøverne 034 og 063. Der er, som for limonen, ikke foretaget indholdsanalyse for linalool i de to pågældende prøver, men linalool er fundet i indholdsanalyse af prøve 048 og 054 i et koncentrationsniveau på hhv. 60 og $40 \text{ mg}/\text{kg}$ (angivet i naphthalen ækvivalenter). En beregning af koncentrationen ved hjælp af en forholdsvis usikker et punkts kalibrering vha. referencestof tyder på, at den aktuelle koncentration kan være højere end ved brug af naphthalen ækvivalenter, hvorfor en muligt overskridelse af $100 \text{ mg}/\text{kg}$ ikke kan afvises. Benzyl alkohol er fundet i lave koncentrationer ($< 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i afgangningerne fra squishy nr. 034, 044, 048 og 061 efter hhv. 1 time og 3 døgn. Legetøjsbekendtgørelsen åbner mulighed for at stoffer, som ikke må anvendes i legetøj, må være tilstede, hvis det er teknisk uundgåeligt og under $100 \text{ mg}/\text{kg}$, hvilket de lave værdier tyder på. I alle squishies er der også fundet andre duftrelevante terpen: alpha-pinen, beta-pinen og delta-3-careen. Både alpha-pinen og beta-pinen er blandt 82 anerkendte kontaktallergener identificeret inden for kosmetik (SCCS 2012).

Der er fundet forskellige chlorerede stoffer ved afgangning: Dichlormethan (methylene chloride), chloroform, 1,2-dichlorethan og 1,2-dichlorpropan. Der er ligeledes fundet høje koncentrationer af forskellige aminer: N,N-Dimethylaminoethanol, triethylendiamin, Bis(2-(Dimethylamino)ethyl)ether og 1,1,4,7,7-Pentamethyl-diethylenetriamine, hvilket stemmer overens med informationen indhentet i kortlægningen.

Der er fundet meget høje koncentrationer af flere af stofferne i TABEL 8, og selv om Tenax-rør med den mindste luftmængde er anvendt til kvantificeringen, er der så meget stof, at koncentrationen overskrider rørets kapacitet og det øvre lineære måleområde. Dette er markeret for de enkelte stoffer og målte koncentrationer. Fra 1 time til 3 døgn falder koncentrationerne af de fleste stoffer i afgangningerne fra squishies⁴. Der er fundet tre aminer: N,N-dimethylamino-

⁴ Når man måler afgangninger fra materialer, vil koncentrationerne stige i starten til et niveau, og derefter falde til et konstant niveau, typisk over 28 døgn. Dvs. afgangningerne i den mellemliggende periode fra 1 time til 3 døgn kan have betydet højere koncentrationer end dem, der er målt ved de to tider.

ethanol (DMAE), triethylendiamin og bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether, hvor koncentrationen enten stiger eller har nogenlunde samme koncentrationen i luft fra 1 time til 3 døgn. 1,1,4,7,7-Pentamethyl-diethylenetriamine findes i afgangningen fra otte af de undersøgte prøver. I modsætning til de øvrige syv prøver, som alle er analyseret efter 1 times afgangning, ses stoffet for squishy nr. 033 ikke efter én time, men først i afgangningerne efter 3 døgn⁵. Samlet set vurderes det derfor, at aminer frigives langsommere fra materialet over tid end de andre målte VOC.

Koncentrationerne af de enkelte stoffer varierer med typen af squishy og det tyder også på, at vægten og det deraf følgende overfladeareal af squishien har betydning for koncentrationerne af VOC, som frigives i klimakammer testen. Det tyder ligeledes på, at typen af stoffer der afgasser varierer med producenten. Der er målt på fire prøver, som har sammenligneligt udseende (dvs. ligner hinanden på figur, farver og design to og to) hhv. prøve 038 og 061 som ligner hinanden og prøve 034 og 063 som ligner hinanden. Prøve 061 og 063 er fra den samme forhandler (netbutik i ikke-EU land) men fra to forskellige producenter, mens prøve 034 og 038 er købt i en dansk netbutik (producent ikke angivet). Umiddelbart vurderes prøverne at have helt forskellige afgangningsprofiler på trods af stoffer, som er identificeret i flere af de undersøgte prøver. Der er umiddelbart ingen tydelige tendenser med hensyn til indhold og der kan ikke drages konklusion om hvilke stofferne der typisk anvendes ved produktion og hvilke tilsatte parfumestoffer der anvendes. Selv for produkter, som er fremstillet af den samme producent (prøve 051 og 054) ses markante forskelle på det kemiske indhold af de to squishies både med hensyn til stoffer og afgangningskoncentration.

⁵ Diffusionshastigheden af et stof varierer afhængigt af bl.a. det enkelte molekyles kemiske struktur og størrelse, ligesom der kan være forskel på materialet, som det skal afgasse fra, både fysisk og kemisk, og dermed affiniteten mellem det afgassende stof og materialet, det afgasser fra. Derfor kan koncentrationen af langsomt afgassende stoffer stige, så der er højere koncentration efter 3 døgn end efter 1 time, selv på trods af en vis udskiftning af luften. I forhold til eksempelvis triethylenediamin og 1,1,4,7,7-pentamethyl-diethylenetriamin kan afgangningsresultaterne skyldes, at aminerne stammer fra syntesen af PUR-skummet, dvs. de kommer inde fra selve det polymere materiale og forventes at have en højere affinitet til skummet. Derfor vil de ikke blive afgivet lige så hurtigt som fx limonen, der er tilsat – muligvis efter afslutning af opskumningsprocessen. De "tilsatte stoffer", dvs. parfumestoffer og opløsningsmidler, der stammer fra påføring af farverne på overfladen af en squishy, vil ikke være bundet inde i materialet og vil derfor kunne afgasse hurtigere, hvorfor koncentrationen falder efter tre døgn. DMF kan afgasse hurtigere bl.a. på baggrund af lavere kogepunkt og mindre affinitet til PUR-skummet. Der kan dermed være flere parametre (kogepunkt, affinitet, størrelse af det afgassende molekyle og det konkrete materiale, afgangningen sker fra mv.), som i et kompleks samspil er afgørende for hastigheden af afgangning.

TABEL 8. Klimakammer test afgangning af 12 squishies med målte koncentrationer af flygtige stoffer (VOC) efter 1 time og 3 døgn (fire udvalgte produkter).

Enhed: µg/m ³	Produktnummer (vægt)																									
Stof, CAS og klassificering**	024 (94 g)		038 (63 g)		043 (116 g)		048 (102 g)		051 (110 g)		054 (52 g)		056 (45 g)		061 (76 g)		033 (20 g)		034 (134 g)		044 (86 g)		063 (142 g)			
	Tid	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d		
Methylenchlorid (CAS nr.75-09-2) CARC 2			6	22										<5										560		11
2-Butanon (CAS nr.78-93-3) EYE IRRIT 2		<5	1100	3800*	130	85	220	5	66	12		22												2100*	<5	410
Chloroform (CAS nr.67-66-3) CARC 2, REPR 2, STOT RE1			9	8		1	4								1	7								12		8
1,2-Dichloroethan (CAS nr.107-06-2) CARC 1B			3	2																					3	3
Propan, 1,2-dichloro- (CAS nr.78-87-5) CARC 1B							6									6									3	
N,N-Dimetylaminoethanol (CAS nr.108-01-0) (SKIN CORR 1B)		250	1600		34	2900*			970	240	91						1800	1000							6800*	3200*
Toluen (CAS nr.108-88-3) REPR 2, STOT RE2		9	54	41	3	120	44	16	120	22							330	22	96	4				230	25	

Enhed: µg/m ³	Produktnummer (vægt)																						
	024 (94 g)		038 (63 g)		043 (116 g)		048 (102 g)		051 (110 g)		054 (52 g)		056 (45 g)		061 (76 g)		033 (20 g)		034 (134 g)		044 (86 g)		063 (142 g)
Stof, CAS og klassificering**	Tid	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d
N, N-dimethylformamid (CAS nr.68-12-2) REPR 1B		720	2000	14000*	4900*	3000*	4100*	1500	520	4300*	1200	6000*	3600*	4000*	2300	6500*	3000*						
Ethylbenzen (CAS nr.100-41-4) STOT RE2		<5	12	270	<5	18	350	15	22	<5		12	<5	44	7	19	<5						
m,p-Xylen (CAS nr.179601-23-1)		<5	27	770	7	33	920	42	44	24		19	<5	120	19	50	14						
o-Xylen (CAS nr.95-47-6)		<5	9	490	<5	13	560	25	18	16	<5	7	<5	50	8	15	6						
Styren (CAS nr.100-42-5) REPR 2, STOT RE1		2	51	10		21	25		13	2		3	1	11	2	8	3						
Cyclohexanon (CAS nr.108-94-1)		3500*	3500*	15000*	5200*	5000*	8200*	3900*	1200	4600*	1100*	9100*	5600*	7700*	3900*	5300*	5600*						
alpha-pinen (CAS nr.7785-26-4) SKIN SENS 1		8	11	9	8	7	8	16	11	13		11	<5	5		14	<5						
Cyclotetrasiloxan, octamethyl (CAS nr.556-67-2) REPR 2				3						1		2	2	7	2	2	1						
beta-pinen (CAS nr.18172-67-3)		<5	<5	<5	<5	<5	<5	5	<5	<5		6	<5	<5		<5							

Enhed: µg/m ³	Produktnummer (vægt)																							
Stof, CAS og klassificering**	024 (94 g)		038 (63 g)		043 (116 g)		048 (102 g)		051 (110 g)		054 (52 g)		056 (45 g)		061 (76 g)		033 (20 g)		034 (134 g)		044 (86 g)		063 (142 g)	
	Tid	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	3d	1h	3d	1h	3d	1h	3d	1h	3d	1h	3d	
SKIN SENS 1																								
delta 3-Caren (CAS nr.13466-78-9) SKIN SENS 1		6	7	7	5	<5	6	10	8	4	<5	6	<5	6	<5	6	<5	9	6					
Triethylendiamin (CAS nr.280-57-9) (EYE DAM 1)		1300	1400	2700*	2400	3200*	2600	2000	1900	450	710	2600	2700*	1900	2700*	3500*	2900*							
Limonen (CAS nr.5989-27-5) SKIN SENS 1B		<5	<5	<5	6	17	<5		47	<5		310	260			1900*	1100*							
Benzylalcohol (CAS nr.100-51-6)					<5				<5				<5	<5	<5									
Bis(2-(Dimethylamino)ethyl)ether (CAS nr.3033-62-3) (SKIN CORR 1B)		7	390	<5	22	1000		<5		<5	6	260	400			280	340							
Linalool (CAS nr.78-70-6) SKIN SENS 1		12	44	<5	20	38		6	31			210	200	18	11	480	340							
1,1,4,7,7-Pentamethyl-diethylenetriamin (CAS nr.3030-47-5) (SKIN CORR 1B)		870	150	220	<5	90	85	100				210												

Enhed: µg/m ³	Produktnummer (vægt)																								
Stof, CAS og klassificering**	024 (94 g)		038 (63 g)		043 (116 g)		048 (102 g)		051 (110 g)		054 (52 g)		056 (45 g)		061 (76 g)		033 (20 g)		034 (134 g)		044 (86 g)		063 (142 g)		
	Tid	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	1h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d	1 h	3 d	
Butylated hydroxytoluen (CAS nr.128-37-0)		<5	<5	6	7	<5	<5	<5							<5	<5			<5	10	8			8	10
Sum af alle kvantificerede VOC		6684	10375	37358	12742	15551	17130	8611	4249						9541	3226	20697	13787	16641	8961			25547	16545	

*På grund af høj koncentration af stof er kapaciteten af opsamlingsmedie (Tenax) overskredet, så den reelle koncentration kan være højere.

**Udvalgt klassificering: CMR Cat. 1A, 1B, 2; STOT RE 1, 2; STOT SE 1, 2; Acute Tox. 1, 2, 3; Skin Sens. 1, Resp. sens 1. Øvrige klassificeringer, der anses for relevante, er indsat i parentes (), se afsnit 4.5 med indledende farevurdering.

< 5 betyder at stoffet er kvantificeret i en koncentration på mindre end 5 µg/m³. Stoffer med Carc. 1A og Carc. 1B er kvantificeret ned til 1 µg/m³ jf. EN 16516.

4.8 Kvantitative analyseresultater for migration til sved

Formål

Formålet med analysen er at bestemme mængden af DMF og DMAE, der kan migrere fra produktet og ud i kunstigt sved under kontrollerede forhold som defineret i EN 71-10:2005.

Prøveforberedelse

Der er skåret et stykke prøve i størrelsen 10 - 15 cm² materiale med så høj en andel af yderside som muligt og overført til Scott Duran flaske indeholdende 10 mL/cm² kunstigt sved opvarmet til 37°C, hvorefter flasken lukkes med rødt skruelåg med PTFE indlæg. Herefter lades migrationen fortsætte i 1 time i varmeskab sat til 37°C. Efterfølgende filtreres og overføres migrationsvæsken til anden beholder.

Migrationsperioden var 1 time og der vil blive anvendt 100 mL migrationsvæske per 10 cm² prøve som defineret i EN 71-10:2005. Migrationsvæsken vil efterfølgende blive udtaget og en delmængde vil blive ekstraheret med dichlormethan, som kan analyseres ved GC/MS for indhold af de udvalgte stoffer. Resultatet vil blive angivet i mg/dm².

Migrationen i henhold til EN 71-10:2005 er modificeret for migrationsvæske, temperatur og prøveudtag, der vil være henholdsvis kunstigt sved, fysiologisk temperatur og prøveudsnit med så høj andel af yderside som muligt.

DMF og DMAE har en forventet detektionsgrænse på 1 mg/L i syntetisk opløsning med en usikkerhed på 10-20 % RSD. Kvantificeringen vil foregå overfor ekstern kalibreringskurve. Matricen er undersøgt ved tilsætning af kendt mængde analyse som efterfølgende forsøges genfundet ved analysemetoden.

De 26 regulerede parfumestoffer har en detektionsgrænse på 0,1 mg/L i migrationsvæsken på nær de to naturlige ekstrakter, hvor der kvalitativt vil blive vurderet om de er tilstede eller ej. Usikkerheden er 10-20 % RSD ift. syntetiske injektioner. Kvantificeringen er foretaget overfor ekstern kalibreringskurve. Spike af matrice viser at der kan forventes en usikkerhed op til 30% RSD.

Analysemetode

For DMF- og DMAE-analyse foretages basisk justering til pH 10, hvorefter der foretages udrystning til dichlormethan tilsat intern standard. Udrystningseffektiviteten undersøges ved spike af prøver. Der spikes i en mængde, som forventes relevant ud fra de indledende forsøg. Herefter injiceres den udrystede væske på GC/MS, hvor der foretages identificering og kvantificering overfor autentiske referencestoffer sat op i kalibreringskurve i interval omkring den forventede koncentration.

Udrystningseffektiviteten er bestemt ved spike, og der findes en genfinding på 20-50 % ved bestemmelse på detektionsgrænseniveau. Genfindingsniveau skyldes sandsynligvis vand/dichlormethan partitionen af stofferne i prøverne og kvantificering med ekstern kalibreringskurve foretaget i ren dichlormethan.

Da der er foretaget spike af migrationsvæske fra prøver på detektionsgrænseniveau, og der kunne observeres et respons fra prøver med spike, men ikke fra prøver uden spike. Der kan derfor med sikkerhed konkluderes at indhold i migrationsvæsken er under den angivne detektionsgrænse.

For DMF og DMAE:

Detektionsgrænse per overflade: 100 µg/cm² tilsvarende 10 mg/dm²

Detektionsgrænse per masse: 1000 µg/g

Estimeret usikkerhed: 20 % RSD

For analysen af parfumestoffer er der foretaget udrystning med dichlormethan, og efterfølgende er ekstraktet blevet analyseret jf. EN 16274:2012 Methods for analysis of allergens. Quanti-

fication of suspected fragrance allergens in consumer products. Step 1: GC analysis of ready-to-inject sample. Analysen er foretaget med specifik kalibrering for hvert af de enkelte parfumestoffer. Jævnfør standarden fortages der ikke kvantificering af de to naturlige ekstrakter fra Evernia Furfuracea og Evernia Prunastri og disse er blot betegnet som påvist eller ikke påvist som defineret. For de 24 parfumestoffer der kvantificeres har der været en genfinding mellem 70-94% i spise af migrationsvæske fra prøver, bortset fra benzylalkohol, hvor genfindingsprocenten lå på 50%.

For parfumestofferne:

Detektionsgrænse per overflade: $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ tilsvarende $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^2$

Detektionsgrænse per masse: $50 \mu\text{g}/\text{g}$

Estimeret usikkerhed: 20 % RSD

Resultater

Ingen af de undersøgte parfumestoffer (Bilag 6.1) blev fundet i en koncentration over detektionsgrænsen i de 12 undersøgte produkter.

For DMF og DMAE er der ligeledes ikke blevet påvist et indhold over detektionsgrænsen i nogen af prøverne.

Kromatogrammerne fra de analyserede squishies var overvejende ens. Da det ikke har været muligt at gennemgå alle kromatogrammer i detaljer blev et kromatogram udvalgt til nærmere gennemgang (038). 36 toppe blev identificeret, hvor der overvejende var tale om toppe der repræsenterer stoffer, der ikke kunne identificeres ved hjælp af NIST-databasen. Massespektrene fra den dominante del af toppene målt på areal kan være fra glykol-lignende stoffer af ukendt kompleksitet. Der blev identificeret i alt 36 individuelle stoffer, og der blev totalt fundet $110 \text{ mg}/\text{L}$ organisk stof i migrationsvæsken kvantificeret som naphthalen-ækvivalenter. Det svarer til $25.000 \text{ mg}/\text{kg}$ tilsvarende 2,5 % af den totale masse, som er migreret ud i væsken. Omregnet til migration per areal giver det $110 \text{ mg}/\text{dm}^2$.

Der blev identificeret et stof som er listet i EN 71-9 + A1:2007. Det var cyclohexanon, og beregnet som naphthalen-ækvivalent var der tale om $1 \text{ mg}/\text{L}$, hvilket er under den listede grænse på $46 \text{ mg}/\text{L}$.

Efter ovenstående informationer blev der forsøgt at tilbageveje testemnet for at se, hvor meget masse der var tabt over de 24 timers migration. Det blev fundet at testemnet (squishy 038) havde tabt 15 % masse efter 24 timers migration. Forskellen på vægttabet og den kemiske analyse tilskrives migration af komponenter som ligger udenfor måleområdet for GC/MS samt usikkerhed i bestemmelse som naphthalen-ækvivalent. Den migrerede mængde glykol-lignende organisk stof kan være den fase, som blev observeret og forstyrrede analysen for isocyanater.

4.9 Stoffer fundet ved afgangning og indhold – sammenligning af udvalgte squishies

TABEL 9 vises kun resultater for stoffer, hvor koncentrationen er højere end hhv. 50 µg/m³ for afgangning eller 50 mg/kg for indhold og som har en af de prioriterede klassificeringer.

Kammertest viser, som forventet højere fund af lavtkogende stoffer (VVOC)⁶, mens indholdsanalyserne viser mere højt-kogende stoffer (SVOC) og andre mindre flygtige stoffer. Der er et overlap, hvor VOC i tilstrækkelig høj koncentration findes både ved afgangning i kammer og ved indholdsanalyserne, fx fra N,N-dimethylaminoethanol (DMAE) til 1,2-ethandiamin og N-[2-(dimethylamino)ethyl]-N,N',N'-trimethyl samt N,N-dimethylformamid (DMF). Der er en lang række stoffer som findes i begge produkter, men også markante forskelle mellem de to squishies. Prøve 038 (købt i dansk webshop) har fx højere afgangning af N,N-dimethylformamid, og linalool, men lavere afgangning af toluene og limonen.

I forhold til indholdet ses ligeledes forskelle, hvor 038 indeholder mere 4,4'-methylene-bis benzenamine end 061, som er købt i en webshop uden for EU. Der er i screeningsanalysen for indholdsstoffer i 061 en indikation af, at der kan findes ftalat i prøven (måske DEHP), men der er ikke foretaget kvantitativ analyse for bekræftelse af tilstedeværelsen.

Limonen og linalool er de hyppigst anvendte parfumestoffer til legetøj (Miljøstyrelsen, 2016C), så deres tilstedeværelse i mange af de analyserede squishies er ikke overraskende. Limonen og linalool ses ved afgangning fra 10 ud af 12 undersøgte squishies i niveauer op til hhv. 1900 µg/m³ for limonen og 480 µg/m³ for linalool. Linalool er identificeret ved indholdsscreening i to squishies i niveauer mellem 40-60 mg/kg. Dette stemmer fint overens med tidligere rapporterede værdier for linalool i legetøj (fx 63 mg/kg i viskelæder; Miljøstyrelsen 2006).

⁶ VVOC'er kan ikke bestemmes ved den anvendte GC/MS til indholdsscreening

TABEL 9. Sammenligning af udvalgte screeningsresultater fra henholdsvis afgangninger i klimakammer (koncentration opgivet som toluenækvivalenter) og indholdsanalyser ved GC/MS (koncentration opgivet i naphthalenækvivalenter). Stoffer der er identificeret i koncentrationer over enten 50 µg/m³ eller 50 mg/kg samt med mindst en af følgende klassifikation er medtaget i tabellen: CMR 1A, 1B, 2, STOT RE 1,2, STOT SE 1,2, Acut tox 1,2,3, Skin sens 1, Resp sens 1.

Stof	CAS-nr.	038*		061**		Klassificering***
		Afgasning (µg/m ³) ¹	Indhold (mg/kg) ²	Afgasning (µg/m ³) ¹	Indhold (mg/kg) ²	
Toluen	108-88-3	57		95		Flam. Liq. 2 Skin Irrit. 2 Asp. Tox. 1 STOT SE 3 STOT RE 2 Repr. 2
N,N-dimethylformamid	68-12-2	710	60	210	94	Acute Tox. 4 Eye Irrit. 2 Repr. 1B
D-Limonen	5989-27-5	9		52		Liq. 3 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
L-Linalool	78-70-6	84		47		Skin Sens. 1B
4,4'-methylenbis benzenamin	101-77-9		136		64	Skin Sens. 1 Muta. 2 Carc. 1B STOT SE 1 STOT RE 2 Aquatic Chronic 2
Bis(2-ethylhexyl) phthalat (DEHP) koelueret med (måske DINCH)	117-81-7 + (166412-78-8 hvis DINCH)				243	Repr 1B

*squishy købt på dansk webshop

** squishy købt på Amerikansk webshop, som forhandler produkter med lav pris primært fra kinesiske producenter

***harmoniseret klassificering eller klassificering jf REACH-registreringen af stoffet

5. Risikovurdering

I dette kapitel foretages en screening af risikoen for de i kapitel 3 beskrevne eksponeringsscenarier og de angivne måleresultater i kapitel 4 med fokus på de prioriterede stoffer.

5.1 Risikovurdering af indåndingsscenarier

5.1.1 Farevurdering af prioriterede stoffer

For de stoffer, der er prioriteret i forbindelse med vurdering af afgangningen (se TABEL 6), er der indsamlet data vedrørende tolerable eksponeringsniveauer fra følgende kilder:

- Miljøstyrelsens seneste forbrugerprojekter/grænseværdiprojekter
- EU-LCI-listen "Agreed LCI values"
- WHO's grænseværdier for indeluft og udeluft
- Opinions fra ECHA's risikovurderingskomite, RAC
- US EPA's IRIS-database (angivet som referencekoncentrationer, RfC).

EU-LCI-listen udgør en vigtig kilde, idet der her angives tolerable eksponeringsniveauer for en række enkeltstoffer. LCI, der er en forkortelse for Lowest Concentration of Interest, er en koncentration, der er fastsat for at begrænse bygningsmaterialers afgangning af kemiske stoffer. I en rapport fra EU-Kommissionen fra 2013 er der udarbejdet LCI-værdier for i alt 21 stoffer ud fra den samme metode, som man i REACH-reguleringen anvender til fastsættelse af DNEL-værdier. LCI-værdier, der således er fastsat fra 2013 og frem, anses derfor anvendelige på linje med DNEL-værdier. EU-LCI-listen "Agreed LCI values" bliver løbende opdateret og kan downloades på deres hjemmeside (EU-LCI 2016).

Ud fra søgning i ovenstående kilder er der i TABEL 10 angivet relevante DNEL-værdier for de prioriterede stoffer i forhold til afgangning. DNEL-værdierne er fastsat for at beskytte mod stof-fernes mest kritiske effekter, dvs. de effekter der optræder ved de laveste eksponeringsniveauer med stofferne. Således vil DNEL-værdien, der er baseret på slimhindeirritation som mest kritiske effekt også beskytte mod evt. andre alvorlige effekter stoffet kan medføre ved højere eksponeringsniveauer. Det bemærkes at efter de opfølgende afgangningsanalyser er der nu blevet føjet nye prioritetsstoffer til listen i TABEL 10 i forhold til TABEL 6, da enkelte stoffer fra TABEL 6 ikke medtages pga relativt lave afgangningsniveauer (fx octamethylcyclotetrasiloxan og phenol).

TABEL 10. DNEL-værdier og kritiske effekter for prioriterede stoffer*.

Stof	CAS-nr.	Klassificering**	DNEL µg/m ³	Reference, DNEL	DNEL, kritisk effekt ved indånding
Methylenchlorid	75-09-2	Carc. 2	100	US EPA 2011	Estimat for 10 ⁻⁶ can- cerrisiko, levereffekter
			600	US EPA 2011	
2-butanon	78-93-3	Eye Irrit. 2	5.000	US EPA 2003	Påvirkning af foster- udvikling Ikke angivet
			20.000	EU-LCI 2016	
N,N-dimetyl- aminoethanol	108-01-0	Skin Corr. 1B Acute Tox. 4	100	Bilag 7	Påvirkning af øjets hornhinde og luftvejs- irritation
Toluene	108-88-3	Skin Irrit. 2 Asp. Tox. 1	2.900	EU-LCI 2013	Neurotoksicitet

Stof	CAS-nr.	Klassificering**	DNEL µg/m ³	Reference, DNEL	DNEL, kritisk effekt ved indånding
		STOT SE 3 STOT RE 2 Repr. 2	725	Miljøstyrelsen 2016D	Neurotoksicitet
N,N-dimethyl- formamid	68-12-2	Acute Tox. 4 Eye Irrit. 2 Repr. 1B	100** 80	CICAD 2001 Miljøstyrelsen 2014B	Levereffekt Slimhindeirritation
Ethylbenzen	100-41-4	Acute Tox. 4 Asp. Tox. 1 STOT RE 2	850 200	EU-LCI 2013 Miljøstyrelsen 2016D	Neurotoksicitet + nyreeffekter Neurotoksicitet
Xylener	1330-20-7	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2	500 125	EU-LCI 2013 Miljøstyrelsen 2016D	Neurotoksicitet + slimhindeirritation Neurotoksicitet
Styren	100-42-5	Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 Acute Tox. 4 STOT RE 1 Repr. 2	250 175	EU-LCI 2013 Miljøstyrelsen 2016D	Neurotoksicitet + mutagenicitet Neurotoksicitet
Cyclohexanon	108-94-1	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye damage 1	410	EU-LCI 2013	Slimhindeirritation
Triethylenediamin	280-57-9	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1	7	Bilag 7	Slimhindeirritation
Bis(2- (Dimethylami- no)ethyl)ether	3033-62-3	Acute Tox. 4 Acute Tox. 3 Skin Corr. 1B Eye Dam. 1 Acute Tox. 4	2	Bilag 7	Slimhindeirritation
1,1,4,7,7- Pentamethyl- diethylenetriamin	3030-47-5	Acute Tox. 3 Skin Corr. 1B	8	Bilag 7	Slimhindeirritation
Terpenstoffer:					
delta 3-Caren	13466-78-9		1.500	EU-LCI 2013	Ikke angivet
Linalool	78-70-6	<i>alle:</i> Asp. Tox. 1 Skin Irrit. 2	-	-	-
Limonen	5989-27-5	Skin Sens. 1B	4.500	Miljøstyrelsen 2013	Slimhindeirritation
alpha-Pinen	7785-26-4		2.500	EU-LCI 2013	Påvirkning af nyrer
beta-pinen	18172-67-3		-	-	-

* Harmoniseret klassificering/ klassificering i REACH-registreringen for stoffet.

** en EU LCI-værdi på 15 µg/m³ er stillet i forslag, men endnu ikke vedtaget. Baggrundsdokumentationen for denne værdi haves ikke.

Alle DNEL-værdierne er baseret på 24 timers daglig, kontinuerlig eksponering.

For fire stoffer lykkedes det dog ikke at finde data vedrørende tolerabelt eksponeringsniveau. For disse stoffer er der søgt data i REACH-registreringer for herudfra at fastsætte et tolerabelt eksponeringsniveau. Dette gælder stofferne:

- N,N-dimethylaminoethanol (DMAE)
- Triethylendiamin
- Bis(2-(Dimethylamino)ethyl)ether
- 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin

Vurdering af data og beregning af DNEL-værdier for de fire stoffer er foretaget i Bilag 7. Beregningen er foretaget ved at anvende retningslinjerne i ECHA-vejledning for beregning af DNEL-værdier og afspejler således ikke nødvendigvis de DNEL-værdier, som registranten har indrapporteret i REACH-registreringen.

De kritiske effekter for disse fire stoffer er påvirkning af luftvejenes eller øjnenes slimhinder og for alle stoffer er der, som angivet i TABEL 15, opnået meget lave DNEL-værdier.

Det skal bemærkes, at stoffet N,N-dimethylformamid er optaget på REACH-kandidatlisten for særligt problematiske stoffer pga. af stoffets klassificering som reproduktionstoksisk. Det er dog ikke denne effekt, der ligger til grund for de angivne tolerable eksponeringsniveauer, idet påvirkning af lever og slimhindeirritation optræder ved lavere eksponeringsniveauer end reproduktionstoksiske effekter.

I forbindelse med risikoscreeningen af squishy legetøj anvendes af forsigtighedsgrunde den laveste DNEL-værdi, der er fundet, i de tilfælde hvor der er opført flere værdier ud for stofferne.

5.1.2 Risikovurdering af eksponeringsscenario for små børn

Som angivet i kapitel 3 vil små børn, der ligger og sover med squishy legetøj hos sig, kunne blive udsat for den højeste koncentration af de afgassende stoffer, da legetøjet er inden for barnets indåndingszone.

Afgasningsforsøgene i de små klimakamre (113 L) var derfor tilrettelagt på en måde, så de målte koncentrationer i kamrene kunne simulere indåndingskoncentrationen hos det sovende barn.

Ved screening af risiko for dette scenarie sammenholdes de målte niveauer af afgasning derfor med de anførte tolerable eksponeringsniveauer og en risikokarakteriseringskoefficient beregnes:

$$\text{RCR} = \text{Eksponering } (\mu\text{g}/\text{m}^3) / \text{DNEL } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

RCR-værdier over 1 betyder, at eksponeringsniveauet overskrider den tolerable DNEL-værdi, hvilket igen betyder, at beskyttelsesniveauet er for lavt, og at der kan være en risiko.

Det skal bemærkes, at alle DNEL-værdierne i TABEL 10 er udtrykt i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Værdierne for stofferne, der har neurotoksicitet som kritisk effekt (ethylbenzen, xylener, styren) er fastsat i rapporten Miljøstyrelsen (2016D) med udgangspunkt i EU-LCI-værdierne for stofferne. For stofferne er derydeligere taget hensyn til, at små børn kan være særligt følsomme over for effekter på centralnervesystemet, samt at små børn ved en given koncentration i luften indånder en større mængde af stoffer i forhold til deres legemsvægt. For disse stoffer er der for disse aspekter anvendt en ekstra faktor på 4 i forhold til EU-LCI værdierne (se Miljøstyrelsen 2016D). For øvrige effekter, som fx slimhindeirritation vurderes børn generelt ikke at være mere følsomme end voksne, da effekterne her afhænger af den dosis som slimhinderne udsættes for, og her anses børn generelt ikke for at være mere følsomme end voksne.

Endelig er der ikke behov for, som angivet i kapitel 3 at inddrage beregninger med hensyn til barnets vægt og indåndingsvolumen, når DNEL er udtrykt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ og denne værdi også anses at gælde for børn. Hensyntagen til vægt og indåndingsvolumen ville derimod have været relevant hvis DNEL-værdien var opgivet i enheden mg/kg legemsvægt per dag, da denne værdi så ud fra barnets vægt og indåndingsvolumen skulle omregnes til en DNEL værdi i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

I TABEL 11 beregnes RCR-værdier for de højest målte værdier for hvert af de prioriterede stoffer for hermed at afklare, hvilke stoffer der kan udgøre en risiko ved afgang fra squishy legetøj.

Bemærk, at DNEL-værdierne i TABEL 11 er omregnet fra DNEL-værdier for 24 timers daglig eksponering til 10 timers daglig eksponering ved at gange 24-timers-værdien med 2,4. Dette vurderes relevant, idet der ved beregning af 24-timers-DNEL-værdierne er anvendt proportional skalering af eksponeringen fra udførte eksperimenter med dyr, hvor eksponeringsvarigheden typisk er seks timer daglig, og hvor skalering til 24 timer foretages ved at gange eksponeringsniveauet for seks timer med $6/24$.

TABEL 11. Risikovurdering og beregning af RCR-værdier for 10 timers daglig eksponering (RCR = maks. eksp./DNEL (10t)).

Stof	CAS-nr.	Maksimalt målt eksponeringsniveau $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1 time/3 dage	DNEL (24t) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	DNEL (10 t) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	RCR (10 t)	DNEL, Kritisk effekt
Methylenchlorid	75-09-2	560/0	100	240	2,3/0	Estimat for 10^{-6} cancerrisiko
2-butanon	78-93-3	3.800/0*	5.000	12.000	0,32/0	Påvirkning af fosterudvikling
N,N-dimetylamino-ethanol	108-01-0	6.800/3.200*	100	240	28/13	Påvirkning af øjets hornhinde og luftvejsirritation
Toluen	108-88-3	330/25*	725	1.740	0,19/0,01	Neurotoksicitet
N,N-dimethylformamid	68-12-2	14.000/3.600*	80	192	73/19	Slimhindeirritation
Ethylbenzen	100-41-4	350/7*	200	480	0,73/0,01	Neurotoksicitet
Xylener	1330-20-7	1.480/27*	125	300	4,9/0,09	Neurotoksicitet
Styren	100-42-5	51/3*	175	420	0,3/0,02	Neurotoksicitet
Cyclohexanon	108-94-1	15.000/5.600*	410	984	15/5,7	Ikke angivet (sandsynligvis øjen- og luftvejsirritation)
Triethylendiamin	280-57-9	3.500/2900	7	17	206/171	Slimhindeirritation
Bis(2-(Dimethylamino)ethyl)ether	3033-62-3	1000/400*	2	5	200/80	Slimhindeirritation

Stof	CAS-nr.	Maksimalt målt eksponerings-niveau µg/m ³ 1 time/3 dage	DNEL (24t) µg/m ³	DNEL (10 t) µg/m ³	RCR (10 t) Baseret på eksponeringsniveau målt efter 1 time/3 dage	DNEL, Kritisk effekt
1,1,4,7,7-Pentamethyl-diethylenetriamin	3030-47-5	870/210*	8	19	46/11	Slimhindeirritation
Terpenstoffer:						
delta 3-Caren	13466-78-9	10/6*	1.500	3.600	~0/~0	Ikke angivet
Linalool	78-70-6	480/340	-	-	-	-
Limonen	5989-27-5	1.900/1.100	4.500	10.800	0,18/0,10	Slimhindeirritation
alpha-Pinen	7785-26-4	16/0*	2.500	6.000	~0/~0	Påvirkning af nyrer
beta-Pinen	18172-67-3	6/0	-	-	-	-

* Indikerer, at 1-times- hhv. 3-dages-måleresultaterne ikke er samhoørende dvs. fra samme squishy.

I tabellen er RCR-værdier over 1 fremhævet med **fed** skrift. Af tabellen ses, at afgangningen af stofferne:

- N,N-dimethylformamid,
- N,N-dimetylaminoethanol
- Triethylendiamin
- Bis(2-(Dimethylamino)ethyl)ether
- 1,1,4,7,7-pentamethyldiethylenetriamin
- Cyclohexanon

må anses som særlig kritiske, idet RCR-værdierne efter en time alle ligger i intervallet 15 (cyclohexanon) - 206 (triethylendiamin), mens værdierne efter tre dage ligger i intervallet 5,7 (cyclohexanon) - 171 (triethylendiamin). Disse RCR-værdier er meget høje, og det er således muligt, at der også kan være risiko for øvrige effekter stofferne besidder ved højere eksponeringsniveauer. En analyse af dette ligger dog uden for dette projekts rammer.

En begrænset overskridelse af RCR på 1 for methylenchlorid vurderes mindre kritisk, da der sker en hurtig afgangning af methylenchlorid, og efter tre dage er RCR under 1. Da DNEL for methylenchlorid er baseret på kræftisiko for daglig eksponering gennem hele livet vurderes en meget kortvarig og begrænset overskridelse ikke for alvorlig. Også for xylener er RCR > 1 for en times målingerne. Risiko for kronisk neurotokiske effekter er dog forbundet med lang tids eksponering over DNEL-niveauet. For deee squishies, hvor 3 dages måling haves for xylener, ses at xylener afgasser forholdsvis hurtigt, men sikker viden med afdampning efter 3 dage for den konkrete squishy haves ikke.

Idet der fokuseres på de seks stoffer med de højeste RCR-værdier fra tabel 11, og der ses på afgangningen fra hver af de enkelte squishies, opnås følgende oversigt over de squishies, hvor afgangningen overskrider DNEL-værdien (dvs RCR >1) efter en time og efter tre timer (tabel 12).

TABEL 12. Oversigt over squishies der medfører RCR > 1 for udvalgte stoffer

Stof	CAS-nr.	DNEL µg/m ³ (10 t)	Squishies med RCR > 1 efter 1 time	Squishies med RCR > 1 efter 3 dage
N,N-dimethylaminoethanol	108-01-0	240	024, 034, 038, 051, 056, 061, 063	034, 063
N,N-dimethylformamid	68-12-2	192	024, 033, 034, 038, 043, 044, 048, 051, 054, 056, 061, 063 (alle squishies)	033, 034, 044, 063 (alle squishies med 3-dages-målinger)
Cyclohexanon	108-94-1	984	024, 033, 034, 038, 043, 044, 048, 051, 054, 056, 061, 063 (alle squishies)	033, 034, 044, 063 (alle squishies med 3-dages-målinger)
Triethylenediamin	280-57-9	17	024, 033, 034, 038, 043, 044, 048, 051, 054, 056, 061, 063 (alle squishies)	033, 034, 044, 063 (alle squishies med 3-dages-målinger)
Bis(2-(Dimethylamino)ethyl)ether	3033-62-3	5	024, 034, 038, 048, 051, 063	033*, 034, 063
1,1,4,7,7-Pentamethyl-diethylenetriamin	3030-47-5	19	024, 038, 043, 051, 054, 056	033*

* Kun overskridelse ved tre dages måling og ikke ved en times måling (årsag til højere afgangning efter 3 dage er ukendt).

For alle stofferne gælder, at den kritiske effekt er slimhindeirritation i forbindelse med øjne og luftveje, hvorfor samtidig afgangning af flere af stofferne vil medvirke til en forstærket og sandsynligvis additiv effekt.

For at belyse risikoen ved en konkret squishy foretages nedenfor risikovurdering af squishy nr 063, se resultaterne i TABEL 13. Denne squishy repræsenterer en forholdsvis høj afgangning med mange stoffer, samtidig med at der er foretaget både 1-times- og 3-dages-målinger for denne squishy.

TABEL 13. Risikovurdering af squishy nr. 063.

Stof	Konc. (µg/m ³) 1 time/3 dage	DNEL (10 t) µg/m ³	RCR 1 time/3 dage	DNEL, Kritisk effekt
Methylenchlorid	11/0	240	0,05/0	Estimat for 10 ⁻⁶ cancer- risiko
2-Butanon	410/0	12.000	0,03/0	Påvirkning af foster- udvikling
N,N-Dimetylaminoethanol	6.800*/3.200*	240	>28/>13	Påvirkning af øjets hornhinde og luftvejsirri- tation
Toluen	230/25	1.740	0,13/0,01	Neurotoksicitet
N,N-dimethylformamid	6.500*/3.000*	192	>34/>16	Slimhindeirritation
Ethylbenzen	19/<5	480	0,04/<0,01	Neurotoksicitet
Xylener	65/20	300	0,22/0,07	Neurotoksicitet
Styren	8/3	420	0,02/0,01	Neurotoksicitet
Cyclohexanon	5.300*/5.600*	984	>5,4/>5,7	Ikke angivet (sandsyn- ligvis øjen- og luftvejs- irritation)
Triethylendiamin	3.500*/2.900*	17	>206/>171	Slimhindeirritation
Bis(2- (Dimethylamino)ethyl)ether	280/340	5	56/68	Slimhindeirritation
1,1,4,7,7-Pentamethyl- diethylentriamin	0/0	19	0/0	Slimhindeirritation
Terpenstoffer:				
delta 3-careen	9/6	3.600	~0/~0	Ikke angivet
Linalool	480/340	-	-	-
Limonen	1.900*/1.100*	10.800	0,18/0,10	Slimhindeirritation
alpha-pinen	14/<5	6.000	~0/~0	Påvirkning af nyrer
beta-pinen	<5/0	-	-	-

* Minimumsværdier, da opsamlingsrørene var mættede med VOC'er.

barnet (dels umiddelbart efter udpakning af legetøjet og dels efter 3 dage). Selve forsøgsdesignet med det lille kammer vurderes på realistisk måde at afspejle koncentrationen i barnets indåndingszone.

Imidlertid vil eksponeringsestimater baseret på hhv. 1-times- og 3-dages-målinger sædvanligvis overvurdere eksponeringen over længere tid, da afgangning for en lang række stoffer hurtigt falder efter udpakning, hvilket bl.a. ses ud fra 1-times-målingerne og 3-dages-målingerne for fx kulbrinterne (toluen, xylener, ethylbenzen, styren). Det er imidlertid værd at bemærke, at især de mest kritiske stoffer, (cyclohexanon, N,N-dimethylformamid, N,N-dimetylaminoethanol og triethylendiamin), der medfører store RCR-værdier, bibeholder en forholdsvis høj koncentration fra 1-times-målingerne til 3-dages-målingerne, hvilket indikerer, at afgangningen for disse stoffer vil strække sig over længere tid.

Hvis der skal opnås større viden om, hvor lang tid afgangningen medfører RCR-værdier over 1, vil det være nødvendigt med opfølgende målinger over længere tid.

Der vurderes at være større usikkerhed med hensyn til eksponeringsscenarioet for større børn, idet der her er mange flere variable, der skal tages hensyn til såsom antallet og valget af de squishies, der konkret opbevares i børneværelset, børneværelsets størrelse og ventilation og opholdstid i værelset. I forbindelse med udførsel af afgangningsanalyserne klemmes hver enkelt squishy sammen ti gange inde i klimakammeret. Ved scenariet med eksponering for 40 squishies vil sandsynligheden for, at alle squishies trykkes ti gange være lav, hvorfor koncentrationen måske overestimeres. Det er imidlertid værd at bemærke, at en del stoffer bibeholder en forholdsvis høj koncentration fra 1-times-målingerne til 3-dages-målingerne, hvilket indikerer, at afgangningen for disse stoffer vil strække sig over længere tid uden yderligere fysisk påvirkning. Det er derfor vurderet, at selv opbevaring af relativt få squishies i de opstillede scenarier medfører RCR-værdier over 1.

5.3.2 Fastsættelse af DNEL-værdier og risikovurdering

Det må bemærkes, at det for nogle af de mest kritiske stoffer: N,N-dimetylaminoethanol, triethylendiamin, bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether og 1,1,4,7,7-pentamethyldiethylentriamin ikke forelå ekspertvurderinger med fastsættelse af et tolerabelt eksponeringsniveau. DNEL-værdierne blev derfor estimeret ud fra inhalationsforsøg på dyr indrapporteret i stoffernes REACH-registrering. Særligt DNEL-værdien for dampe af triethylendiamin må anses for usikker, da værdien er beregnet på basis af et studie, hvor dyrene blev udsat for stoffet i aerosolform, hvilket mest sandsynligt vil give et kraftigere respons hos dyrene end dampe ville gøre.

Det har imidlertid ikke inden for dette projekts rammer være muligt at foretage en mere detaljeret vurdering af disse undersøgelser eller at finde øvrige data for disse stoffer, som evt. kunne have betydning for fastsættelse af DNEL-værdien.

Der er således en vis usikkerhed, hvad angår fastsættelsen af DNEL-værdierne for disse stoffer, og for at opnå en mere præcis risikovurdering kræves en mere tilbunds gående vurdering af stofferne. Dette gælder ligeledes for stoffet cyclohexanon, der afgassede i store mængder, og hvor baggrunden for den benyttede LCI-værdi ikke kendes.

I risikovurderingen er der fokuseret på risiko for de effekter af stofferne, der optræder ved de laveste eksponeringsniveauer (de kritiske effekter for DNEL-værdien). Ved meget høje RCR-værdier kan det dog ikke udelukkes, at der også er risiko for andre og måske mere alvorlige effekter, der kan optræde ved højere niveauer. En analyse af dette aspekt er ikke omfattet af projektet, da der for de enkelte stoffer ikke er foretaget vurdering m.h.t dosis-respons og DNEL-værdier for stoffernes evt. øvrige effekter.

5.4 Samlet konklusion, risikovurdering

Ved afgasningsmålinger af 12 udvalgte, forskellige squishies blev der målt afgang af en række stoffer i niveauer, der ud fra rapportens risikoscreening kan medføre irritation af øjne og luftveje, og som ved vedvarende eksponering kan medføre skader på slimhinderne.

Dette omfattede følgende stoffer, hvor der blev fundet RCR-værdier væsentligt større end 1:

dimethylaminoethanol, (RCR = 28 som højeste værdi)
N,N-dimethylformamid, (RCR = 73 som højeste værdi)
cyclohexanon, (RCR = 15 som højeste værdi)
triethylendiamin, (RCR = 206 som højeste værdi)
bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether, (RCR = 200 som højeste værdi)
1,1,4,7,7-pentamethyldiethylentriamin, (RCR = 46 som højeste værdi)

I et eksponeringsscenarie for et lille barn, der ligger og sover med en squishy i favnen, blev der på baggrund af målingerne foretaget 1 time efter udpakning af legetøjet for *alle de 12 squishies* målt uacceptabelt høje niveauer af stofferne N,N-dimethylformamid, triethylendiamin og cyclohexanon. For fire squishies, for hvilke der også blev foretaget opfølgende 3-dages-målinger, vedblev koncentrationerne at være uacceptabelt høje for stofferne N,N-dimethylformamid og triethylendiamin.

For andre slimhindeirriterende stoffer: bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether; 1,1,4,7,7-pentamethyldiethylentriamin og dimethylaminoethanol medførte afgang fra 6 af squishierne overskridelse af et tolerabelt niveau 1 time efter udpakningen. Efter tre dage var niveauet af bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether fortsat uacceptabelt højt for tre ud af fire squishies.

For stoffer med øvrige effekter fx methylenchlorid (kræftfremkaldende) og xylener (kronisk neurotoksisk) blev der alene fundet mindre overskridelse af det tolerable eksponeringsniveau 1 time efter udpakningen (RCR op til 2,3 for methylenchlorid og RCR op til 4,9 for xylener). Da disse skadelige effekter er knyttet til lang tids udsættelse over DNEL-værdien vurderes en kortvarig overskridelse af RCR-værdien i en risikovurderingssammenhæng for mindre betydelig.

I et scenarie, hvor der opbevares flere squishies i et børneværelse, blev der også fundet uacceptabelt forhøjede niveauer i børneværelset efter tre dage for stofferne N,N-dimethylformamid, N,N-dimethylaminoethanol, triethylenediamin, bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether, 1,1,4,7,7-pentamethyldiethylentriamin og cyclohexanon.

Ved udførelse af migrationstests til kunstig sved-væske blev der ikke fundet migration af nogen af de udvalgte stoffer, hvorfor der ikke kan foretages en kvantitativ risikovurdering for hudeksponering for disse stoffer. Ved hudkontakt vil huden også blive udsat for de afgassende stoffer, hvorfor risiko for hudirritation ikke kan udelukkes. Tilsvarende kan risiko for hudallergi ikke udelukkes pga. afgang af hudallergifremkaldende stoffer, der dog afgassede i mindre mængder, men hvor især gentagen hudkontakt kan fremme udvikling af hudallergi.

Hvis små børns sutter på dele af squishien vil en evt. risiko for hudirritation og hudallergi være størst for områder hvor huden er tyndest fx på læberne.

6. Liste over anvendte forkortelser

CAS	Chemical Abstracts Service
DBP	Dibutylphthalat
DEHP	Diethylhexylphthalat
DEP	Diethylphthalat
DMAE	Dimethylaminoethanol
DMF	Dimethylformamid
DNPH	2,4-dinitrophenylhydrazine
DOP	Dioctylphthalat
ECHA	European Chemicals Agency
FLD	Fluorescence detector
FTIR	Fourier transformeret infrarød spektroskopi
GC/MS	Gaskromatografi koblet med massespektrometri
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HMDI	Hydrogeneret methyldiphenyldiisocyanat
HPLC	High pressure liquid chromatografi = Højtryksvæskekromatografi
LRPu	Low-resilience polyurethan
MAMA	9-(N-methylamino-methyl)anthracene
MCCP	Medium-chained chlorinated paraffins
MDI	Methyldiphenyldiisocyanat
NIST	National Institute of Standards and Technology
OPFR	Organophosphorous flame retardants
pH	$-\log([\text{H}_3\text{O}^+])$
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PU	Polyurethan
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
RCR	Risikokarakteriseringsratio
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances
RH	Relative humidity = relativ luftfugtighed
RSD	Relativ standardafvigelse
SCCP	Short-chained chlorinated paraffins
STOT RE	Specific Target Organ Toxicity Repeated Exposure
STOT SE	Specific Target Organ Toxicity Single Exposure
SVHC	Substances of Very High Concern
SVOC	Semi-volatile organic compound, kogepunkt > ca. 287°C (n-hexadecan)
TDI	Toluendiisocyanat
TDS	Thermal desorption system = Termisk desorptionssystem
TEHP	Tris(2-ethylhexyl) phosphate
VOC	Volatile organic compound = flygtigt organisk stof
VVOC	Very volatile organic compound, kogepunkt < 68°C (n-hexan)

7. Referenceliste

Adam, Norbert; Avar, Geza; Blankenheim, Herbert; Friederichs, Wolfgang; Giersig, Manfred; Weigand, Eckehard; Halfmann, Michael; Wittbecker, Friedrich-Wilhelm; Larimer, Donald-Richard; Maier, Udo; Meyer-Ahrens, Sven; Noble, Karl-Ludwig; Wussow, Hans-Georg (2005). "Polyurethanes". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a21_665.pub2. ISBN 978-3-527-30673-2

Brandon E. Boor, Yirui Liang, Neil E. Crain, Helena Järnström, Atila Novoselac, and Ying Xu (2015) Identification of Phthalate and Alternative Plasticizers, Flame Retardants, and Unreacted Isocyanates in Infant Crib Mattress Covers and Foam, Environ. Sci. Technol. Lett., 2015, 2 (4), pp 89–94, DOI: 10.1021/acs.estlett.5b00039

ECHA (2016). Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment Chapter R.15: Consumer exposure assessment. Version 3.0 July, 2016

EF nr. 1907/2006 2006, "EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS FORORDNING (EF) Nr. 1907/2006 af 18. december 2006 om registrering, vurdering og godkendelse af samt begrænsninger for kemikalier (REACH), om oprettelse af et europæisk kemikalieagentur og om ændring af direktiv 1999/45/EF og ophævelse af Rådets forordning (EØF) nr. 793/93 og Kommissionens forordning (EF) nr. 1488/94 samt Rådets direktiv 76/769/EØF og Kommissionens direktiv 91/155/EØF, 93/67/EØF, 93/105/EF og 2000/21/EF"

EN 71-10:2005 Safety of toys – Part 10: Organic chemical compounds – Sample preparation and extraction

EN 16274:2012 Methods for analysis of allergens. Quantification of suspected fragrance allergens in consumer products. Step 1: GC analysis of ready-to-inject sample

EN 71-9 + A1:2007, Legetøj - Sikkerhedskrav - Del 9: Organiske kemiske stoffer - Krav

EN 16516 (2017). Construction products — Assessment of release of dangerous substances — Determination of emissions into indoor air

EPA Conditional test method 036. Method for measurement of isocyanate compounds in stack emissions.

EU-LCI (2013) From Agreed EU-LCI values December 2016:
http://ec.europa.eu/growth/sectors/construction/eu-lci/values_da

EU-LCI (2016). From Agreed EU-LCI values December 2016:
http://ec.europa.eu/growth/sectors/construction/eu-lci/values_da

Feske, Bert (2004). "The Use of Saytex RB-9130/9170 Low Viscosity Brominated Flame Retardant Polyols in HFC-245fa and High Water Formulations" (PDF). Polyurethanes Expo 2004. Las Vegas, NV: Alliance for the Polyurethane Industry Technical Conference. p. 309

ISO 13130-8 (2004): Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastic substances subject to limitation – Part 8: Determination of isocyanates in plastics

ISO 16000-3 (2011). Indoor air – Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air and test chamber air - Active sampling method

ISO 16000-6 (2011). Indoor air – Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID

ISO 16000-9 (2006). Indoor air – Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test chamber method

Legetøjsbekendtgørelsen, BEK nr. 309 af 3/4/2017

Legetøjsdirektivet nr. 48 2009, "Europa-Parlamentets og Rådets Direktiv 2009/48/EF af 18. juni 2009 om sikkerhedskrav til legetøj."

Miljøstyrelsen (2006) Kortlægning af parfumestoffer i legetøj og småbørnsartikler, Dorte Glensvig, Jane Pors, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter Nr. 68 2006

Miljøstyrelsen (2013), Evaluation of health hazards by exposure to d-Limonene and proposal of a health-based quality criterion for ambient air. Environmental Project No. 1496, 2013.

Miljøstyrelsen (2014A), Problematisk kemiske stoffer i plast, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 132, 2014, Erik Hansen, Nils Nilsson, Kristine Slot Ravnholt Vium

Miljøstyrelsen (2014B), N,N-Dimethylformamide. Evaluation of health hazards and proposal of a health-based quality criterion for ambient air. Environmental Project No. 1543, 2014

Miljøstyrelsen 2015, "Børneinstitutioners anvendelse af materialer fra brugte produkter", Miljøstyrelsens projekt nr. 143, 2015

Miljøstyrelsen (2016A), Kemiske stoffer i forbrugerprodukter, der kan hindre genanvendelse - Udvikling af metode Kortlægning af kemiske stoffer i forbruger-produkter nr. 146, 2016, Frans Christensen, Marlies Warming, Janus Søgaard Kirkeby, Jakob Maag, Jasper Steinhausen, Jan Holmegaard Hansen

Miljøstyrelsen (2016B), Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i gulvtæpper til børn, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 147, 2016, Helene Bendstrup Klinke, Sie Woldum Tordrup, Thomas Witterseh, Johnny Rodam, Nils H. Nilsson, Poul Bo Larsen

Miljøstyrelsen (2016C), Kortlægning af allergifremkaldende stoffer i produkter målrettet børn – legetøj og kosmetik, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 148, 2016, Pia Brunn Poulsen, Nanna Hundebøll, Anders Schmidt, Erik Bjarnov, Susann Geschke

Miljøstyrelsen (2016D). Kortlægning og risikovurdering af toluen og andre neurotoksiske stoffer i børneværelset. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 145, 2016

Miljøstyrelsen (2018), Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i cykelhelme, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 162, Februar 2018, Pia Brunn Poulsen, Charlotte Merlin, Anders Schmidt

Nordisk Ministerråd 2012, "Existing Default Values and Recommendations for Exposure Assessment. A Nordic Exposure Group Project 2011". Nordisk Ministerråd, København. Series TemaNord, ISSN 0908-6692; 2012:505.

Randall, David; Lee, Steve (2002). The Polyurethanes Book. New York: Wiley. ISBN 0-470-85041-8.

RIVM (2014). General Fact Sheet General default parameters for estimating consumer exposure - Updated version 2014. RIVM report 090013003/2014. National Institute for Public Health and the Environment, The Netherlands.

SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety) 2012, "Opinion on fragrance allergens in cosmetic products", SCCS/1459/11, Doi:10.2772/77628

Soto, Marc; Sebastián, Rosa María; Marquet, Jordi (2014). "Photochemical Activation of Extremely Weak Nucleophiles: Highly Fluorinated Urethanes and Polyurethanes from Polyfluoro Alcohols". *The Journal of Organic Chemistry*. 79 (11): 5019–27. doi:10.1021/jo5005789. PMID 24820955.

US EPA 2003. Butanone. IRIS evaluation: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2US>

EPA 2011. Methylene chloride. IRIS evaluation: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~Ea6dIW:1>

Bilag 1. Stoffer begrænset i legetøj af gældende lovgivning

Bilag 1.1 Allergifremkaldende duftstoffer listet i EU's legetøjsdirektiv

Legetøj må ifølge EU's legetøjsdirektiv (2009/48/EF) ikke indeholde de 55 allergifremkaldende duftstoffer, der er listet i TABEL 15:

TABEL 15. 55 allergifremkaldende duftstoffer, som ifølge EU's legetøjsdirektiv (2009/48/EF) ikke er tilladt i legetøj.

Nr.	Navnet på det allergifremkaldende stof	CAS-nummer
1	Alanroot (Inula helenium)	97676-35-2
2	Allylthiocyanat	57-06-7
3	Benzylcyanid	140-29-4
4	4-tert-Butylphenol	98-54-4
5	Chenopodiumolie	8006-99-3
6	Cyclamenalkohol	4756-19-8
7	Diethylmaleat	141-05-9
8	Dihydrocumarin	119-84-6
9	2,4-Dihydroxy-3-methylbenzaldehyd	6248-20-0
10	3,7-Dimethyl-2-octen-1-ol (6,7-Dihydrogeraniol)	40607-48-5
11	4,6-Dimethyl-8-tert-butyl-cumarin	17874-34-9
12	Dimethylcitraconat	617-54-9
13	7,11-Dimethyl-4,6,10-dodecatrien-3-on	26651-96-7
14	6,10-Dimethyl-3,5,9-undecatrien-2-on	141-10-6
15	Diphenylamin	122-39-4
16	Ethylacrylat	140-88-5
17	Figenblade, friske og tilberedninger	68916-52-9
18	trans-2-Heptenal	18829-55-5
19	trans-2-Hexenaldiethylacetal	67746-30-9
20	trans-2-Hexenaldimethylacetal	18318-83-7
21	Hydroabietylalkohol	13393-93-6
22	4-Ethoxyphenol	622-62-8
23	6-Isopropyl-2-decahydronaphthalenol	34131-99-2
24	7-Methoxycumarin	531-59-9
25	4-Methoxyphenol	150-76-5
26	4-(p-Methoxyphenyl)-3-buten-2-on	943-88-4
27	1-(p-Methoxyphenyl)-1-penten-3-on	104-27-8
28	Methyl trans-2-butenat	623-43-8
29	6-Methylcumarin	92-48-8

Nr.	Navnet på det allergifremkaldende stof	CAS-nummer
30	7-Methylcumarin	2445-83-2
31	5-Methyl-2,3-hexanedion	13706-86-0
32	Costusrodolie (<i>Saussurea lappa Clarke</i>)	8023-88-9
33	7-Ethoxy-4-methylcumarin	87-05-8
34	Hexahydrocumarin	700-82-3
35	Perubalsam, rå (Exudat af <i>Myroxylon pereirae</i> (Royle) Klotzsch)	8007-00-9
36	2-Pentyliden-cyclohexanon	25677-40-1
37	3,6,10-Trimethyl-3,5,9-undecatrien-2-on	1117-41-5
38	Verbenaolie (<i>Lippia citriodora Kunth</i>)	8024-12-2
39	Musk ambrette (4-tert-Butyl-3-methoxy-2,6-dinitrotoluene)	83-66-9
40	4-Phenylbut-3-en-2-on	122-57-6
41*	Amylcinnamal	122-40-7
42*	Amylcinnamylalkohol	101-85-9
43*	Benzylalkohol	100-51-6
44*	Benzylsalicylat	118-58-1
45*	Cinnamylalkohol	104-54-1
46*	Cinnamal	104-55-2
47*	Citral	5392-40-5
48*	Coumarin	91-64-5
49*	Eugenol	97-53-0
50	Geraniol	106-24-1
51*	Hydroxycitronellal	107-75-5
52*	Hydroxymethylpentylcyclohexencarboxaldehyd	31906-04-4
53*	Isoeugenol	97-54-1
54*	Egemosekstrakt	90028-68-5
55*	Træmosekstrakt	90028-67-4

* Deklarationspligtigt stof i kosmetik jf. kosmetikforordningen EC 1223/2009.

Spor af disse 55 duftstoffer kan imidlertid tillades, forudsat at deres tilstedeværelse er teknisk uundgåelig ved god fremstillingspraksis og ikke overstiger 100 mg/kg.

Desuden skal navnene på 11 allergifremkaldende duftstoffer angives på legetøjet, på en etiket på selve emballagen eller i en medfølgende folder, hvis de anvendes i legetøj i koncentrationer, der overstiger 100 mg/kg i legetøjet eller legetøjets bestanddele. Se TABEL 16.

TABEL 16. 11 allergifremkaldende duftstoffer, som ifølge EU's legetøjsdirektiv (2009/48/EF) skal deklareres, hvis de anvendes i legetøj i koncentrationer over 100 mg/kg.

Nr.	Navnet på det allergifremkaldende stof	CAS-nummer
1*	Anisylalkohol	105-13-5
2*	Benzylbenzoat	120-51-4
3*	Benzylcinnamat	103-41-3
4*	Citronellol	106-22-9
5*	Farnesol	4602-84-0
6*	Hexylcinnamaldehyd	101-86-0
7*	Lilial	80-54-6
8*	D-Limonen	5989-27-5
9*	Linalool	78-70-6
10*	Methylheptincarbonat	111-12-6
11*	3-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-on	127-51-5

* Deklarationspligtigt stof i kosmetik jf. kosmetikforordningen EC 1223/2009.

Bilag 1.2 Begrænsninger i Legetøjsdirektivets appendiks II, tillæg C – legetøj til børn under tre år og legetøj beregnet til at komme i munden

TABEL 17. Specifikke grænseværdier for kemikalier anvendt i legetøj, der er beregnet til anvendelse af børn på under 36 måneder, eller i andet legetøj, der er beregnet til at blive puttet i munden.

Stof	CAS-nr.	Grænseværdi
TCEP	115-96-8	5 mg/kg (grænseværdi for indhold)
TCPP	13674-84-5	5 mg/kg (grænseværdi for indhold)
TDCP	13674-87-8	5 mg/kg (grænseværdi for indhold)
Bisphenol A	80-05-7	0,04 mg/l (migrationsværdi) i overensstemmelse med metoderne fastlagt i EN 71-10:2005 og EN 71-11:2005
Formamid	75-12-7	20 µg/m ³ (grænseværdi for emission) efter højst 28 dage fra starten af emissionsprøvningen af skummaterialer til legetøj, der indeholder mere end 200 mg/kg (afskæringsværdi baseret på indhold)
1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on	2634-33-5	5 mg/kg (grænseværdi for indhold) i vandbaserede legetøjsmaterialer i henhold til metoderne i EN 71-10:2005 og EN 71-11:2005
Reaktionsblanding af: 5-chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on [EC no. 247-500-7] og 2-methyl-2H-isothiazol-3-on [EC no. 220-239-6] (3:1)	55965-84-9	1 mg/kg (grænseværdi for indhold) i vandbaserede legetøjsmaterialer
5-Chlor-2-methyl-isothiazolin-3(2H)-on	26172-55-4	0,75 mg/kg (grænseværdi for indhold) i vandbaserede legetøjsmaterialer
2-methylisothiazolin-3(2H)-on	2682-20-4	0,25 mg/kg (grænseværdi for indhold) i vandbaserede legetøjsmaterialer
Phenol	108-95-2	5 mg/l (grænseværdi for migration) i polymermaterialer i overensstemmelse med metoderne fastlagt i EN 71-10:2005 og EN 71-11:2005. 10 mg/kg (grænseværdi for indhold) som konserveringsmiddel i henhold til metoderne i EN 71-10:2005 og EN 71-11:2005

Bilag 1.3 Begrænsninger iht. REACH

PAH'er

(a) Benzo[a]pyrene (BaP)

CAS No 50-32-8

(b) Benzo[e]pyrene (BeP)

CAS No 192-97-2

(c) Benzo[a]anthracene (BaA)

CAS No 56-55-3

(d) Chrysen (CHR)

CAS No 218-01-9

(e) Benzo[b]fluoranthene (BbFA)

CAS No 205-99-2

(f) Benzo[j]fluoranthene (BjFA)

CAS No 205-82-3

(g) Benzo[k]fluoranthene (BkFA)

CAS No 207-08-9

(h) Dibenzo[a,h]anthracene (DBAhA)

CAS No 53-70-3

Legetøjsplast og gummidele, som har direkte langvarig eller kortvarig gentagen hudkontakt, må ikke indeholde nogen af de ovenstående PAH'er i koncentrationer over 0,5 mg/kg.

Benzen

Legetøj og dele af legetøj må ikke indeholde benzen i koncentrationer over 5 mg/kg.

Ftalater

DEHP, DBP og BBP må ikke findes i legetøj i koncentrationer over 0,1 %. DINP, DNOP og DIDP må ikke findes i koncentrationer over 0,1 % i legetøj, der kan puttes i munden.

Nationale begrænsninger af ftalater: Koncentrationen af ftalater i legetøj til børn under tre år skal være lavere end 500 mg/kg. Ftalater, der er reguleret via EU-regulering, er ikke omfattet af den nationale begrænsning.

Bilag 2. Spørgeguide anvendt til branchekontakt

Eksempel på indledende henvendelse:

Jeg ringer fra Teknologisk Institut, og vi er i gang med en undersøgelse af squishy legetøj for Miljøstyrelsen. Vi vil i den forbindelse gerne interviewe udvalgte danske distributører og importører af den type legetøj for at indhente viden om produkterne. Miljøstyrelsen har peget på dig/jer, som en mulighed. Er det noget, du kunne tænke dig at deltage i? Interviewet tager omkring 15 min. Har du tid nu, eller skal vi finde et andet tidspunkt jeg kan ringe?

Vi sammenfatter informationen i en rapport, som udgives af Miljøstyrelsen, men gør det i anonymiseret form. Vi sender et udkast af teksten til gennemsyn hos jer, inden den udgives, så I har mulighed for at kommentere.

Spørgeguide under interview (fremsendes evt. på forhånd, hvis ønsket):

1. Er der stoffer, som I har været og/eller er bekymrede for eller særligt opmærksomme på ved indkøb af squishies? Hvilke?
2. Har I viden om specifikke stoffer i squishies, som I aktivt har spurgt til eller indhentet information om (lovgivningsmæssigt regulerede såvel som virksomhedskrav)? Hvilke har I spurgt til, og fik I bekræftet indhold af dem?
3. Har I fx indhentet information om indhold af parfumestoffer, andre stoffer, som lugter, stoffer, som stammer fra overfladebehandling el.lign.? Hvad fik I af svar?
4. Squishies forventes at være af polyurethanskum, hvilket er bekræftet i analyse af stikprøver. Kan I supplere med viden om anvendte materialetyper i squishies? Anvendes fx andre polymermateriale og hvilke?
5. Hvor er de squishies, som I forhandler, produceret?
6. Har I fået henvendelser om squishies fra forbrugere, som handler om sundhedsmæssige effekter eller risici? Hvad handler de henvendelser typisk om?
7. Hvem ser I som den primære målgruppe (aldersmæssigt).
8. Vil I anse det for sandsynligt, at også mindre børn (fx <3 år) leger med squishies?
9. Viden om anvendelsen hos forbrugerne, fx hvor længe og hvordan leger børnene typisk med squishies?
10. Hvor mange squishies køber børnene typisk? Anses de for samleobjekter, så det kan forventes, at hvert barn ejer flere?
11. Kan I sige noget om status på efterspørgsel – er den stadig stigende/fladet ud/faldende? Ser I ændringer eller nye afledte trends?

Det noteres, om aktøren er distributør eller importør.

Bilag 3. FTIR-analyse af skummet i squishies

Prøveforberedelse

Der blev skåret et stykke skum uden maling ud af hver af de tre squishies (802708-38, 802708-56 og 802708-61). Der er målt direkte på skumstykkerne uden yderligere prøveforberedelse.

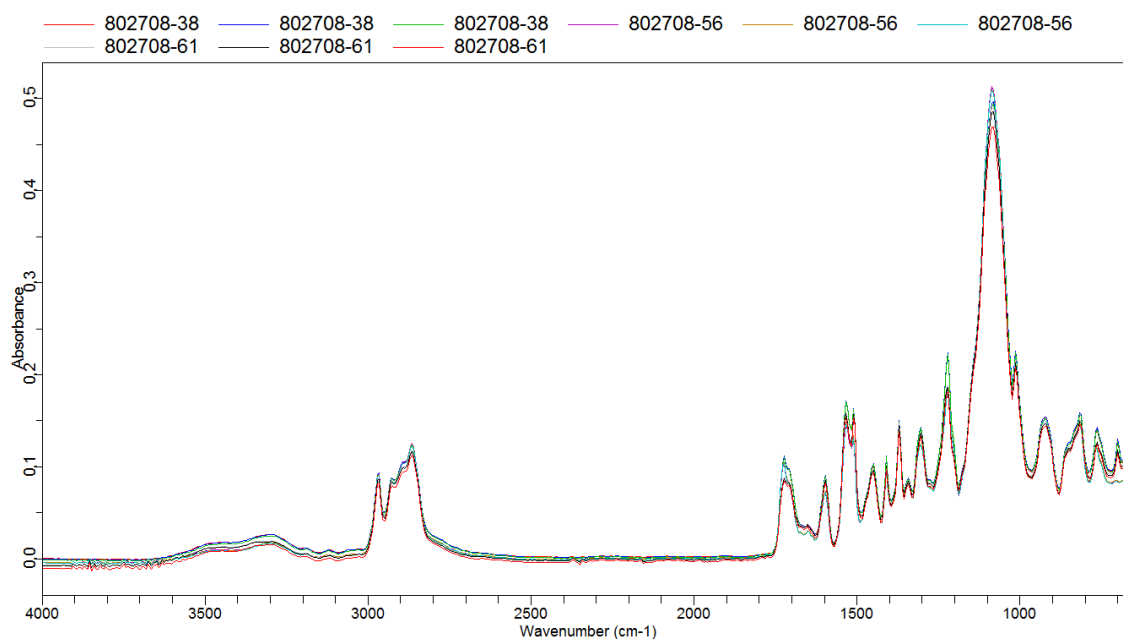
Analysemetode

FTIR-spektroskopi er foretaget på et 4500a FTIR-instrument fra Agilent Technologies. Spektrene er optaget med ATR-metoden (attenuated total reflectance) med 32 gentagelser og en spektralopløsning på 8 cm^{-1} .

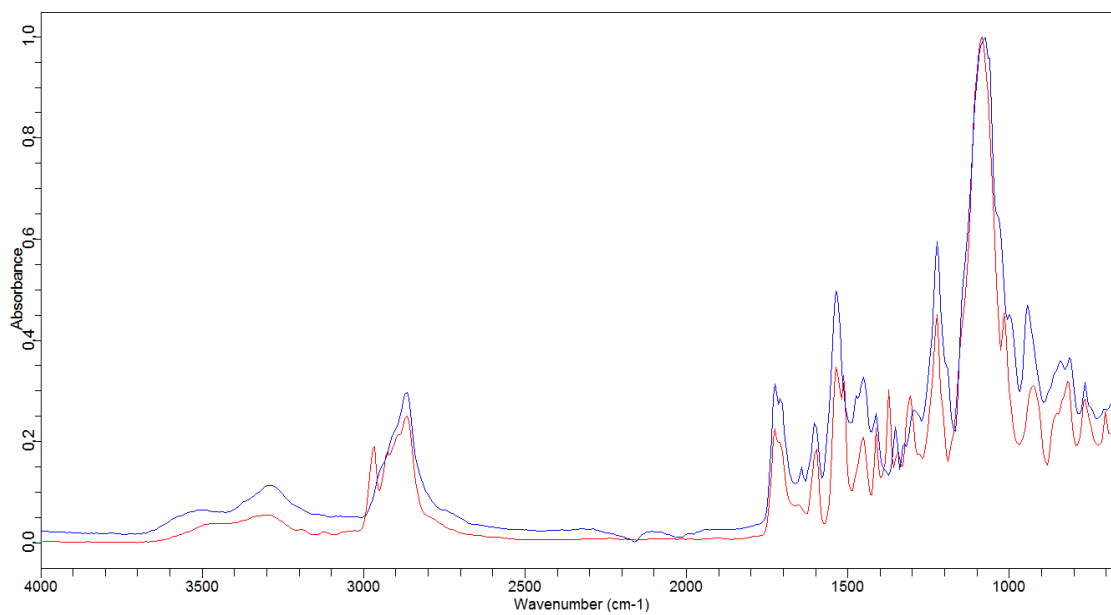
Der er søgt i referencespektre fra databaser fra Agilent, Sigma Aldrich og Smiths Detection.

Resultater

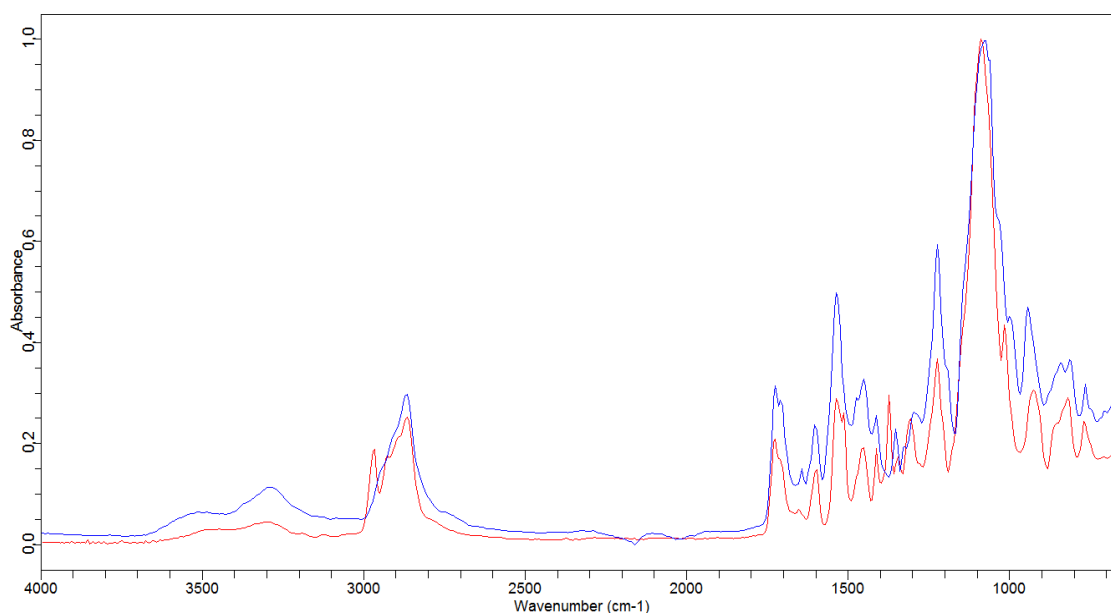
Der er målt tre steder på skummet fra hver af de tre prøver. Spektrene fra de forskellige områder er sammenlignelige, hvilket sandsynliggør, at prøverne er forholdsvis homogene. Desuden er spektrene fra de tre prøver tæt på identiske. Samtlige spektre er vist i Figur 2. For alle tre prøver, er det klart bedste match et referencespektrum fra polyuretan - se Figur 3 til Figur 5.



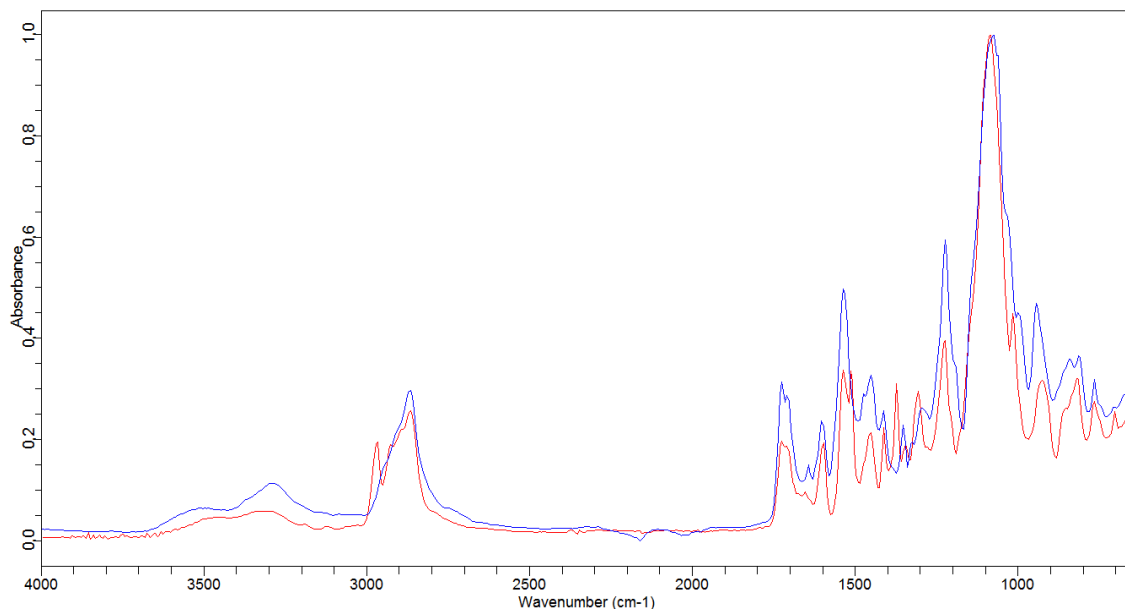
Figur 2: FTIR-spektre fra de tre prøver.



Figur 3: FTIR-spektrum fra 802708-38 (rød) sammenlignet med et databasespektrum af polyuretan (blå).



Figur 4: FTIR-spektrum fra 802708-56 (rød) sammenlignet med et databasespektrum af polyuretan (blå).



Figur 5: FTIR-spektrum fra 802708-61 (rød) sammenlignet med et databasespektrum af polyuretan

Bilag 4. Resultater af screening af indholdsstoffer i delprøver fra otte squishies ved GC/MS

Bilag 4.1 Indholdsstoffer med sikker identifikation ud fra bibliotek (kategori 1)

Enhed: mg/kg	Produktnummer											
Stof	CAS-nr.	024	038	043	048	051	054	056	061	Hazard class	Hazard statement	Prioritering
Ethylene glycol	107-21-1	-	-	-	-	-	-	40	-	Acute Tox. 4	H307	nej
Dioxane	123-91-1	-	-	12	-	-	-	29	< 10	Flam. Liq. 2 Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Carc. 2	H225 H319 H335 H351	Ja klass
N,N-Dimethylaminoethanol	108-01-0	62	330	421	-	400	105	89	-	Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4 Acute Tox. 4Skin Corr. 1B Acute Tox. 4	H226 H302 H312 H314 H332	Ja Høj konc.
Propylene glycol	57-55-6	-	-	-	-	-	-	-	16	Not Classified	-	nej
(2-Chloroethyl)dimethylamine	107-99-3	-	19	-	-	<10	-	-	-	Acute Tox. 3 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1 Eye Irrit. 2 Muta. 2 Carc. 2	H301 H315 H317 H319 H341 H351	Nej lav konc

Enhed: mg/kg	Produktnummer											
Stof	CAS-nr.	024	038	043	048	051	054	056	061	Hazard class	Hazard state- ment	Prioritering
										Aquatic Chronic 3	H412	
Dimethylformamide	68-12-2	-	60	-	274	24	-	53	94	Acute Tox. 4 Eye Irrit. 2 Acute Tox. 4 Repr. 1B	H312 H319 H332 H360D	Ja Klass Høj konc
Xylene	106-42-3	-		17	-	-	-		49	Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Acute Tox. 4	H226 H312 H315 H332	nej
Cyclohexanone	108-94-1	89	140	868	896	115	59	241	683	Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4	H226 H332	nej
1,4-Butanediol	110-63-4	171	-	-	-	-	-	-	-	Acute Tox. 4 STOT SE 3	H302 H336 (Central nervous) (Inha- lation)	nej
Diethylene glycol	111-46-6	-	44	-	-	29	150	-	-	Acute Tox. 4	H302	nej
Bis(2-hydroxypropyl) ether	110-98-5	-	-	-	-	-	36	-	-	-	-	nej
Triethylenediamine	280-57-9	119	620	522	1085	606	1198	878	738	Flam. Sol. 1 Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1	H228 H302 H315 H318	Ja Høj konc
Bis(2-(Dimethylamino)ethyl) ether	3033-62-3	-	288	-	-	448	-	-	-	Acute Tox. 4 Acute Tox. 3 Skin Corr. 1B Eye Dam. 1	H302 H311 H314 H318	Ja Høj konc

Enhed: mg/kg	Produktnummer											
Stof	CAS-nr.	024	038	043	048	051	054	056	061	Hazard class	Hazard state- ment	Prioritering
										Acute Tox. 4	H332	
Linalool	78-70-6	-	-	-	60	-	40	-	-	Skin Sens. 1B	H317	Ja klass
2-ethylhexylsyre	149-57-5	17	-	-	-	-	-	24	23	Repr. 2	H361d	ja klass
Triethyl phosphate	78-40-0	-	115	111	-	120	-	-	104	Acute Tox. 4	H302	nej
Methyl 2-oxocyclopentanecarboxylate	10472-24-9	-	-	-	42	79	49	-	-	-	-	nej
Pentamethyldiethylenetriamine	3030-47-5	693	89	558	-	44	-	754	672	Acute Tox. 4 Acute Tox. 3 Skin Corr. 1B	H302 H311 H314	Ja Høj konc
Acetic acid, 2-phenylethyl ester	103-45-7	-	-	-	-	-	60	-	-	Eye Dam. 1	H318	nej
1,2-Diacetin	102-62-5	-	838	-	191	782	-	-	-	-	-	Nej Ingen data vedr. klass
Triethanolamine	102-71-6	-	-	-	192	-	-	-	-	Ikke klassificeret	-	nej
3-(4-Isopropylphenyl)-2-methylpropionaldehyde	103-95-7	-	-	-	22	-	-	-	-	Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1B Aquatic Chronic 3	H315 H317 H412	Ja klass
BHT (Butylated Hydroxytoluene)	128-37-0	31	-	38	91	-	-	72	23	Aquatic Chronic 1	H410	Ja hormonforstyrrende
γ-n-Heptylbutyrolactone (duft af fersken)	104-67-6	-	104	-	-	71	-	-	-	Aquatic Chronic 3	H412	nej
Diethylphthalate	84-66-2	-	-	1271	761	-	192	-	582	Not Classified	-	nej
Triethanolamine borate	283-56-7 +	-	-	-	165	-	-	-	-	-	-	Nej

Enhed: mg/kg	Produktnummer											
Stof	CAS-nr.	024	038	043	048	051	054	056	061	Hazard class	Hazard state- ment	Prioritering
	15277-97-1											Manglende klass
Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate	6386-38-5	< 20	-	-	-	-	-	-	-	Aquatic Chronic 2	H411	nej
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-methylphenol eller Drometrizole	4998-48-5 eller 2440-22-4	-	-	-	44	-	-	-	-	Skin Sens 1B Aquatic Chronic 1	H317 H410	Ja klass
Tri(2-ethylhexyl) phosphite	301-13-3	-	-	67	-	-	-	-	-	-	-	nej
4,4'-methylenebis benzenamine	101-77-9	262	136	271	-	133	114		64	Skin Sens. 1 Muta. 2 Carc. 1B STOT SE 1 STOT RE 2 Aquatic Chronic 2	H317 H341 H350 H370 ** H373 ** H411	Ja klass
Octadecenamide	301-02-0	622	853	645	1001	902	507	748	438	-	-	Nej Ingen data vedr. klass
Bis(2-ethylhexyl) phthalat (DEHP) koelueret med (måske DINCH)	117-81-7 + (166412-78-8 hvis DINCH)	-	-	-	-	-	-	-	243	Repr 1B	H360FD	Ja klass
2-((2H-benzotriazo)-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (UV absor-bent)	3147-75-9	-	-	-	42	-	-	-	13	Ikke klassificeret	-	nej
Sucrose Octaacetate	126-14-7	166	-	-	-	-	-	-	-	-	-	nej
Irganox 1076	2082-79-3	69	61	< 20	-	40	74	<30	< 20	Ikke klassificeret	-	nej

Bilag 4.2 Indholdsstoffer vurderet til med relativt stor sikkerhed at være komponent, men uden direkte match fra bibliotek (kategori 2)

Enhed: mg/kg		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043	048	051	054	056	061	Hazard class	Hazard statement	Prioritering jf. afsnit 4.5
Ethylene glycol og dioxan ko-eluering	123-91-1	-	-	-	74	-	-	-	-	Flam. Liq. 2 Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Carc. 2	H225 H319 H335 H351	Ja (dioxan klassificering)
Phenol	108-95-2	-	-	10-50	-	-	-	-	-	Acute Tox. 3 Acute Tox. 3* Skin Corr. 1B Acute Tox. 3 Muta. 2 STOT RE 2	H301 H311 H314 H331 H341 H373	ja klass
Azodi(isobutyronitrile)	78-67-1	< 10	-	16	-	-	-	-	37	Self-react. C Acute Tox. 4 Acute Tox. 4 Aquatic Chronic 3	H242 H302 H332 H412	nej
α -Monoacetin	106-61-6	-	-	-	-	32	-	-	-	-	-	nej
4-tert-Butylcyclohexyl acetate	32210-23-4	-	-	-	47	-	19	-	-	Skin Sens. 1B	H317	Ja klass
γ -n-Amylbutyrolactone	104-61-0	-	-	-	-	-	15	-	-	Ikke klassificeret	-	nej
Ethylene glycol diphenyl ether	104-66-5	-	-	-	-	-	-	-	21	Aquatic Chronic 2	H411	nej
Versalide (duftstof)	88-29-9	-	-	-	-	-	138	-	-	-	-	Ja parfumestof
Galaxolide (duftstof)	1222-05-5	-	-	-	20-100	174	-	-	-	Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H400 H410	Ja parfumestof
Salicylic acid, benzyl ester	118-58-1	-	-	-	-	-	-	-	< 12	Skin Sens. 1B Eye Irrit. 2	H317 H319	nej

Enhed: mg/kg		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043	048	051	054	056	061	Hazard class	Hazard statement	Prioritering jf. afsnit 4.5
										Aquatic Chronic 3	H412	
Tetradecanamide	1120-16-7	< 20	26	26	31	35	-	-	-	-	-	nej
Docosane	629-97-0	-	89	-	-	81	95	-	-	-	-	nej
Hexadecanamide	629-54-9	28	42	39	62	74	65	57	30	-	-	nej
Octadecanamide	124-26-5	122	175	-	206	59	-	28	-	Ikke klassificeret	-	nej
Phosphoric acid, tris(2-ethylhexyl) ester	78-42-2	-	-	63	-	-	-	-	-	Ikke klassificeret	-	nej
p,p-Dioctyldiphenylamine eller Benzenamine, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-N-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-	101-67-7 eller 15721-78-5	-	-	28	-	-	-	-	25	Aquatic Chronic 3 eller ikke klassificeret	H412 eller ingen	nej

Bilag 4.3 Indholdsstoffer med usikker vurdering af identificeringen. Formentlig ikke korrekt ID. Kan være lignende molekyle eller andet (kategori 3)

Enhed: mg/kg		Produktnummer								Hazard class	Hazard statement
Stof	CAS-nr.	024	038	043	048	051	054	056	061		
N,N-Diethyl-2-aminoethanol	100-37-8	101	110	40	72	129	190	190	102	-	-
Terpeniol	10482-56-1	-	-	-	21	-	-	-	-	-	-
Tripropylene glycol	1638-16-0	32	47	-	35	47	113	34	35	-	-
γ-Decalactone	706-14-9	-	-	-	-	-	37	-	-	Ikke klassificeret	-
Tripropylene glycol	1638-16-0	61	71	0,5	57	95	102	67	39	-	-
Tripropylene glycol	1638-16-0	128	77	4	58	115	125	109	40	-	-
Phthalate (formentligt DBP)	84-74-2	-	-	-	-	-	30-80	Positiv, men ukendt mængde	Positiv, men ukendt mængde	-	-
4-[ethyl(phenyl)amino]benzaldehyde	?	14	-	49	16	-	-	-	-	-	-
Glycol compound with possible silane functionality	-	-	28	34	-	21	44	251	18	-	-
Not identified	-	-	-	-	-	305	452		309	-	-
Not identified	-	-	-	-	-	455	-	-	476	-	-
Not identified (amine compound)	-	-	-	-	63	-	-	-	-	-	-

Enhed: mg/kg		Produktnummer									
Stof	CAS-nr.	024	038	043	048	051	054	056	061	Hazard class	Hazard statement
4,4'-methylenebis benzenamine	-	153	103	197	-	75	75	-	91	-	-
Hexadecenamid (ukendt db)	-	32	45	39	78	69	31	52	30	-	-
p,p'-Diphenylmethane diisocyanate	101-68-8	-	-	-	-	-	-	Positiv, men ukendt mængde	8,9	-	-
organophosphor compound	-	-	-	93	-	-	-	-	-	-	-
Octadecenamide (formentlig anden db eller trans)	301-02-0	102	39	< 124	166	108	83	90	37	-	-
4,8,12,16-tetraoxaeicosan-1-ol (glycol)	?	148	-	-	477	-	-	-	-	-	-
Organophosphor compound	-	-	-	51	-	-	-	-	-	-	-
Dodecanoic acid, undecyl ester	3658-44-4	-	35	-	-	30	37	-	-	-	-
Not identified (DINCH??)	(166412-78-8 hvis DINCH)	592	197	193	475	204	179	169	-	-	-
2-[2-Methoxy-5-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2H-benzotriazole	?	90	-	144	41	-	-	-	126	-	-

Bilag 5. Flygtige stoffer fra otte hele squishies målt ved klimakammertest

Bilag 5.1 Koncentration af carbonyler: C1-C4 aldehyder i luft: ISO 16000-3

Enhed: µg/m ³		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043*	048	051	054*	056	061	Klassificering	H-sætning	Prioritering jf afsnit 4.5
Formaldehyd	50-00-0	11	23	8,2	3,1	19	4,6	9,7	6,6	Carc. 1B Muta. 2 Skin Sens. 1	H350 H341 H317	Nej Lav konc
Acetaldehyd (ethanal)	75-07-0	6,6	17	27	8,0	30	8,1	18	10	Carc. 2	H351	Nej Lav konc
Propanal	123-38-6	1,5	6,4	19	1,9	5,3	5,2	3,3	2,0	-	-	Nej Lav konc
Butanal	123-72-8	1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	-	-	Nej Lav konc
Acrolein	107-02-8	< 1,0	< 1,0	< 1,0	4,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	Acute tox. 1	H330	Nej Lav konc
Crotonaldehyd (butenal)	4170-30-3	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7	Muta. 2	H341	Nej Lav konc

Bilag 5.2 Screening af flygtige organiske stoffer (VOC) i luft: ISO 16000-6

Stofscreening på baggrund af kriterierne angivet i afsnit 4.5

Enhed: µg/m ³ som toluenækvivalenter		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043*	048	051	054*	056	061	Klassificering	H-sætning	Prioritering jf. afsnit 4.5
Ethanol	000064-17-5	nd		<5					9	Flam. Liq. 2	H225	nej
1,1-Dichloro-1-fluoroethan **	001717-00-6		11	25		6	14		23	Aquatic Chronic 3 Ozone 1	H412 H420	nej
Ethane, 1,2-dichloro-1-fluoro- **	000430-57-9		23									nej
2-Propanon	000067-64-1	<5		67						Flam. Liq. 2 Eye Irrit. 2 STOT SE 3	H225 H319 H336	nej
Acetic acid, methyl ester	000079-20-9		42	100			6			Flam. Liq. 2 Eye Irrit. 2 STOT SE 3	H225 H319 H336	nej
Methylenchlorid	000075-09-2		<5	10			<5			Carc. 2	H351	Ja , klass.

Enhed: µg/m ³ som toluenækvivalenter		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043*	048	051	054*	056	061	Klassificering	H-sætning	Prioritering jf. afsnit 4.5
Ethan, 1,1-dichloro-	000075-34-3			<5						Flam. Liq. 2 Acute Tox. 4 * Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Aquatic Chronic 3	H225 H302 H319 H335 H412	nej
2-butanon	000078-93-3		230	490	61	34	80		31	Flam. Liq. 2 Eye Irrit. 2 STOT SE 3	H225 H319 H336	nej
Ethene, 1,1-dichloro-	000075-35-4			<5						Flam. Liq. 1 Acute Tox. 4 * Carc. 2	H224 H332 H351	Nej Lav konc
Acetic acid ethyl ester	000141-78-6		<5	53			5			Flam. Liq. 2 Eye Irrit. 2 STOT SE 3	H225 H319 H336	nej
Carbonic acid, dimethyl ester	000616-38-6			8		<5			<5	Flam Liq 2	H225	nej
Trichloromethan	000067-66-3						<5			Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 Acute Tox. 3 Carc. 2 STOT RE 1 Repr. 2	H302 H315 H319 H331 H351 H372 H361d	Nej Lav konc
1-Propanol, 2-methyl-	000078-83-1			19	<5		8			Flam. Liq. 3 Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1 STOT SE 3 STOT SE 3	H226 H315 H318 H335 H336	nej
Ethan, 1,2-dichloro-	000107-06-2		1				3			Flam. Liq. 2 Acute Tox. 4 * Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 STOT SE 3	H225 H302 H315 H319 H335	Nej Lav konc

Enhed: µg/m ³ som toluenækvivalenter		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043*	048	051	054*	056	061	Klassificering	H-sætning	Prioritering jf. afsnit 4.5
										Carc. 1B	H350	
Benzen **	000071-43-2		4							Flam. Liq. 2 Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 Asp. Tox. 1 Muta. 1B Carc. 1A STOT RE 1	H225 H315 H319 H304 H340 H350 H372 **	Nej Lav konc
1-Butanol	000071-36-3								5	Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4 * Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1 STOT SE 3 STOT SE 3	H226 H302 H315 H318 H335 H336	Nej
Ethanamin, N,N-diethyl-	000121-44-8					<5				Flam. Liq. 2 Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Skin Corr. 1A Acute Tox. 4 *	H225 H302 H312 H314 H332	nej
Heptan	000142-82-5	<5	<5			<5	<5			Flam. Liq. 2 Skin Irrit. 2 Asp. Tox. 1 STOT SE 3 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H225 H315 H304 H336 H400 H410	nej
Propan, 1,2-dichloro-	000078-87-5					3			2	Flam. Liq. 2 Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Carc. 1B	H225 H302 H332 H350	Nej Lav konc
N,N-Dimethylaminoethanol	000108-01-0		816			840			96	Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Skin Corr. 1B Acute Tox. 4 *	H226 H302 H312 H314 H332	Ja Høj konc
Toluen	000108-88-3	8	57	32	7	93	39	11	95	Flam. Liq. 2 Skin Irrit. 2 Asp. Tox. 1	H225 H315 H304	Ja klass

Enhed: µg/m ³ som toluenækvivalenter		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043*	048	051	054*	056	061	Klassificering	H-sætning	Prioritering jf. afsnit 4.5
										STOT SE 3 STOT RE 2 * Repr. 2	H336 H373 ** H361d ***	
1,2-Ethanediol	000107-21-1				36					Acute Tox. 4*	H307	nej
Formamid, N,N-dimethyl-	000068-12-2	250	710	3700	2000	790	1300	520	210	Acute Tox. 4 * Eye Irrit. 2 Acute Tox. 4 * Repr. 1B	H312 H319 H332 H360D ***	Ja klass
1,2-Propanediol	000057-55-6						12			Not Classified	-	nej
Butanoic acid, ethyl ester	000105-54-4		36			18			10	Flam. Liq. 3	H226	nej
Cyclotrisiloxan, hexamethyl-	000541-05-9		11		<5	11	10	5		Flam. Sol. 1	H228	nej
Acetic acid, butyl ester	000123-86-4	48								Flam. Liq. 3 STOT SE 3	H226 H336	nej
Heptan, 2,4-dimethyl-	002213-23-2					6			9	-	-	nej
2-Furancarboxaldehyd	000098-01-1				4					Tox. 3 * Acute Tox. 4 * Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 Acute Tox. 3 * STOT SE 3 Carc. 2	H301 H312 H315 H319 H331 H335 H351	Nej Lav konc
2,4-Dimethyl-1-hepten	019549-87-2					<5			6	-	-	nej
Benzen, chloro-	000108-90-7		<5				<5			Flam. Liq. 3 Skin Irrit. 2 Acute Tox. 4 Aquatic Chronic 2	H226 H315 H332 H411	nej
2-Propanol, 1-(2-propenyloxy)-	021460-36-6				21							nej
Piperazin, 1,4-dimethyl-	000106-58-1			63				14		Flam. Liq. 2 Acute Tox. 4 Skin Corr. 1C Eye Dam. 1	H225 H302 H314 H318	nej
Benzen, ethyl-	000100-41-4		16	270		34	340	16	28	Flam. Liq. 2 Acute Tox. 4 * Asp. Tox. 1 STOT RE 2	H225 H332 H304 H373 (hearing organs)	Ja klass

Enhed: µg/m ³ som toluenækvivalenter		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043*	048	051	054*	056	061	Klassificering	H-sætning	Prioritering jf. afsnit 4.5
m-Xylen	000108-38-3	<5	11		7	32	510		12	Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4 * Skin Irrit. 2 Acute Tox. 4 *	H226 H312 H315 H332	Ja Høj konc
p-Xylen	000106-42-3	<5	25	85	<5	<5	120	35	28	Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4 * Skin Irrit. 2 Acute Tox. 4 *	H226 H312 H315 H332	Ja Høj konc
Cyclopentanon, 2-methyl-	001120-72-5				<5					-	-	nej
Styren	000100-42-5		40 ^α			20 ^α				Flam. Liq. 3 Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 Acute Tox. 4 * STOT RE 1 Repr. 2	H226 H315 H319 H332 H372 (hearing organs) H361d	Ja klass
o-Xylen	000095-47-6		19 ^α	450		14 ^α	460	26		Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4 * Skin Irrit. 2 Acute Tox. 4 *	H226 H312 H315 H332	Ja Høj konc
Cyclohexanon	000108-94-1	1500	1700	6800	2500	1900	4300	1700	630	Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4 *	H226 H332	Ja Høj konc
Acetic acid, 2-(dimethylamino)ethyl ester	001421-89-2	5	26			37		5	<5	-	-	nej
Acetic acid, pentyl ester	000628-63-7		55			29				Flam Liq 3	H226	nej
Alpha-pinen, (-)-	000080-56-8	9	11	9	8	7	10	14	10	Flam. Liq. 3 Acute Tox. 4 Asp. Tox. 1 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H226 H302 H304 H315 H317 H400 H410	Ja Klass parfumestof
Benzen, (1-methylethyl)-	000098-82-8			<5			17			Flam. Liq. 3 Asp. Tox. 1 STOT SE 3 Aquatic Chronic 2	H226 H304 H335 H411	nej
Gamma. Valerolacton	000108-29-2				<5					-	-	nej
Benzen, propyl-	000103-65-1					<5	<5		<5	Flam. Liq. 3	H226	nej

Enhed: µg/m ³ som toluenækvivalenter		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043*	048	051	054*	056	061	Klassificering	H-sætning	Prioritering jf. afsnit 4.5
										Asp. Tox. 1 STOT SE 3 Aquatic Chronic 2	H304 H335 H411	
Benzen, 1-ethyl-2-methyl-	000611-14-3		<5			<5	<5			-	-	nej
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	002758-18-1							<5		-	-	nej
Benzaldehyd	000100-52-7		6	<5	<5	7	<5		9	Acute Tox. 4 *	H302	nej
Mesitylen **	000108-67-8								<5	Flam. Liq. 3 STOT SE 3 Aquatic Chronic 2	H226 H335 H411	nej
Benzen, 1,2,3-trimethyl- **	000526-73-8					<5				-	-	nej
Cyclotetrasiloxan, octamethyl-	000556-67-2		6	15	1	4	7	2		Aquatic Chronic 4 Repr. 2	H413 H361f ***	Ja Klass
2-Beta-pinen	000127-91-3	<5	<5		<5	<5	<5	<5	<5	Flam. Liq. 3 Asp. Tox. 1 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H226 H304 H315 H317 H400 H410	Ja klass
Propylen Carbonat	000108-32-7				<5					Eye Irrit. 2	H319	nej
Benzen, 1,2,4-trimethyl- **	000095-63-6								5		0	nej
Benzen, 1,2,3-trimethyl- **	000526-73-8		<5			5				-	-	nej
Hexanoic acid, ethyl ester	000123-66-0				<5					Flam. Liq. 3 Skin Irrit. 2	H226 H315	nej
Benzen, 1,3,5-trimethyl- **	000108-67-8						<5			Flam. Liq. 3 STOT SE 3 Aquatic Chronic 2	H226 H335 H411	nej
Decan	000124-18-5		<5	<5		<5	<5	<5	<5	Flam. Liq. 3 Asp. Tox. 1	H226 H304	nej
dipropylen glycol monomethyl ether isomer	000000-00-0	14										nej
3-Hexen-1-ol, acetat, (Z)-	003681-71-8								13	Flam. Liq. 3	H226	nej
Delta 3-Caren	013466-78-9	9		9	9		19	11		Flam. Liq. 3 Asp. Tox. 1 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H226 H304 H315 H317 H400 H410	Ja Klass parfumestof

Enhed: µg/m ³ som toluenækvivalenter		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043*	048	051	054*	056	061	Klassificering	H-sætning	Prioritering jf. afsnit 4.5
Acetic acid, hexyl ester	000142-92-7					36				Flam. Liq. 3	H226	nej
Phenol	000108-95-2	1		10						Acute Tox. 3 * Acute Tox. 3 * Skin Corr. 1B Acute Tox. 3 * Muta. 2 STOT RE 2 *	H301 H311 H314 H331 H341 H373 **	Ja klass
Triethylendiamin	000280-57-9	480	700	810	870	920	890	780	770	Flam. Sol. 1 Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1	H228 H302 H315 H318	Ja Høj konc
Propanenitril, 2,2'-azobis[2-methyl-	000078-67-1	27								Self-react. C Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Aquatic Chronic 3	H242 H302 H332 H412	nej
Tetramethylsuccinonitril	003333-52-6						88			-	-	nej
D-Limonen	005989-27-5	<5	9	5	6	28	<5	<5	52	Liq. 3 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H226 H315 H317 H400 H410	Ja Klass parfumestof
Triethylendiamin	000280-57-9		<5							Flam. Sol. 1 Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Eye Dam. 1	H228 H302 H315 H318	nej
Benzyl alcohol	000100-51-6					<5			5	Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 *	H302 H332	nej
Butanoic acid, 3-methyl-, butyl ester	000109-19-3								27	-	-	nej
2(3H)-Furanon, 5-ethylidihydro-	000695-06-7		21				10			-	-	nej
Naphthalen, decahydro-, trans-	000493-02-7		<5					<5		-	-	nej
1,4-Dioxaspiro[4.5]decan	000177-10-6			35						-	-	nej
9-Methylbicyclo[3.3.1]nonan	025107-01-1							<5		-	-	nej
Hexanoic acid, 2-propenyl ester	000123-68-2		190		9				15	Acute Tox. 3 Acute Tox. 3 Acute Tox. 3 Aquatic Acute 1	H301 H311 H331 H400	Ja klass

Enhed: µg/m ³ som toluenækvivalenter		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043*	048	051	054*	056	061	Klassificering	H-sætning	Prioritering jf. afsnit 4.5
										Aquatic Chronic 3	H412	
Cyclopropan, 1,2-dibutyl-	041977-32-6		<5							-	-	nej
Undecan	001120-21-4			<5					7	Asp. Tox. 1	H304	nej
Bis(2-(Dimethylamino)ethyl) ether	003033-62-3		310		15	440				Acute Tox. 4 Acute Tox. 3 Skin Corr. 1B Eye Dam. 1 Acute Tox. 4	H302 H311 H314 H318 H332	Ja Høj konc
L-Linalool	000078-70-6		84		16	68			47	Skin Sens. 1B	H317	Ja Klass parfumestof
Nonanal	000124-19-6			<5						Aquatic Chronic 3	H412	nej
Benzene, 1-bromo-2-chloro-	000694-80-4	<5								-	-	nej
Triethyl phosphate	000078-40-0		100	100		78	84			Acute Tox. 4 *	H302	nej
Cyclopentasiloxane, decamethyl-	000541-02-6	<5	29	11	<5	10	<5	<5	<5	Not Classified	-	nej
1H-Pyrazole, 4,5-dihydro-5,5-dimethyl-4-isopropylidene-	106251-09-6	12								-	-	nej
Naphthalene, decahydro-2-methyl-	002958-76-1		10							-	-	nej
Propylene glycol trimer	000000-00-0								7			nej
2-Propanol, 1-[1-methyl-2-(2-propenyloxy)ethoxy]-	055956-25-7		50	62	36	40		33				nej
1,2-Ethanediamine, N-[2-(dimethylamino)ethyl]-N,N',N'-trimethyl-	003030-47-5	580	150	230	<5	120	250	200		Acute Tox. 4 * Acute Tox. 3 * Skin Corr. 1B	H302 H311 H314	Ja klass Høj konc
Benzoic acid, ethyl ester	000093-89-0			<5		<5	<5			Registrering 1: Not Classified Registrering 2: Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2	H315 H319	nej
Naphthalen, decahydro-2,3-dimethyl- **	001008-80-6								<5	-	-	nej
Naphthalen, decahydro-1,6-dimethyl- **	001750-51-2		11			<5				-	-	nej
Dodecan	000112-40-3	<5	72	11	<5	19	18		10	Asp. Tox. 1	H304	nej
Naphthalene, decahydro-2,6-dimethyl- **	001618-22-0		7			<5				-	-	nej
Benzene, ethyl-1,2,4-trimethyl-	054120-62-6						<5			-	-	nej
cis, cis-3-Ethylbicyclo[4.4.0]decane	066660-42-2		5			<5				-	-	nej
Acetic acid, 2-phenylethyl ester	000103-45-7								14	Eye Dam. 1	H318	nej

Enhed: µg/m ³ som toluenækvivalenter		Produktnummer										
Stof	CAS-nr.	024	038	043*	048	051	054*	056	061	Klassificering	H-sætning	Prioritering jf. afsnit 4.5
Caprolactam	000105-60-2							<5	<5	Acute Tox. 4 * Skin Irrit. 2 Eye Irrit. 2 Acute Tox. 4 * STOT SE 3	H302 H315 H319 H332 H335	nej
Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	000540-97-6			6		<5	<5	<5	<5	Not Classified	-	nej
Anethol	000104-46-1			18			6			-	-	nej
Tridecan	000629-50-5		17	<5	<5	9	5		<5	Asp. Tox 1	H304	nej
Naphthalene, 2-methyl- **	000091-57-6					<5	8			-	-	nej
Naphthalene, 1-methyl- **	000090-12-0					<5	<5			-	-	nej
Triacetin	000102-76-1		47			57				Not Classified	-	nej
Tetradecan	000629-59-4		<5	<5	<5	<5	<5		<5	Asp. Tox 1	H304	nej
Isolongifolen	001135-66-6			<5						Registrering 1: Aquatic Acute 1 Registrering 2: Not Classified	H400	nej
Naphthalene, 1,7-dimethyl-**	000575-37-1						<5			-	-	nej
2(3H)-Furanone, 5-hexyldihydro-trans-.beta.-lonon	000706-14-9		<5			<5			<5	Not Classified	-	nej
	000079-77-6		5			6				Aquatic Acute 2 Aquatic Chronic 2	H401 H411	nej
pentadecane	000629-62-9				<5					Asp. Tox 1	H304	nej
Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	000128-37-0	6	<5	8	11	<5	<5	6		Aquatic Chronic 1	H410	nej
Diethyl Phthalat	000084-66-2			36			9			Not Classified	-	nej
Benzophenon	000119-61-9	<5								STOT RE 2 Aquatic Chronic 3	H373 (liver, kidney) (Oral) H412	Nej Lav konc
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	000084-69-5		2							Repr. 1B	H360Df	Nej Lav konc
Phenol, 4-(1-methyl-1-phenylethyl)-	000599-64-4		<5							Acute Tox. 4 Eye Dam. 1 STOT RE 2 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H302 H318 H373 (Kidney) H400 H410	Nej Lav konc
Sum of unidentified VVOC	Rt frem til C6	10	24	19	25	33		16	20			
Sum of unidentified VOC	Rt C6 til C16	150	540	470	58	280	170	490	180			

Enhed: µg/m ³ som toluenækvivalenter	CAS-nr.	Produktnummer								Klassificering	H-sætning	Prioritering jf. afsnit 4.5
		024	038	043*	048	051	054*	056	061			
Sum of unidentified SVOC	Rt efter C16						2					
Sum of all measured VVOC*	Rt frem til C6	10	100	220	25	38	20	16	53			
Sum of all measured VOC*	Rt C6 til C16	3100	6200	10000	5700	6000	8800	3800	2300			
Sum of all measured SVOC*	Rt efter C16		2	36			11					
TVOC (Toluene equivalents)		3100	6200	10000	5700	6000	8800	3800	2300			

* Calibrated compounds + Toluene equivalents of unidentified

** Must be quantified

*** Toluene equivalents

▣ Styrene + o-xylene koeluderer

Prioritering jf afsnit 4.5.

Ja: prioriteres enten af hensyn til klassificering og/eller høj konc

Nej: prioriteres ikke enten pga af manglende klassificering, lav konc eller relevant klassificering, men lav konc.

Bilag 6. Stoffer som kvantificeres i afgasningstest

Bilag 6.1 Parfumestoffer

Navn	Cas. Nr.
Phenylacetaldehyde	122-78-1
Citral (Neral isomer) 1	5392-40-5
Citral (Geranial isomer) 2	5392-40-5
Cinnamal	104-55-2
3,7-Dimethyl-7-Hydroxyoctanal	107-75-5
Lilial	80-54-6
alpha-Amylcinnamaldehyde isomer 1	122-40-7
alpha-Amylcinnamaldehyde isomer 2	122-40-7
Lyr al isomer 1	31906-04-4
Lyr al isomer 2	31906-04-4
alpha-Hexylcinnamaldehyde isomer 1	101-86-0
alpha-Hexylcinnamaldehyde isomer 2	101-86-0
Benzyl alcohol	100-51-6
Linalool	78-70-6
Citronellol	106-22-99
Geraniol	106-24-1
4-Methoxybenzyl alcohol	105-13-5
Cinnamyl alcohol	104-54-1
Eugenol	97-53-0
Methyl eugenol	93-15-2
Isoeugenol	97-54-1
alpha-Amylcinnamic Alcohol	101-85-9
Farnesol isomer 1	4602-84-0
Farnesol isomer 2	4602-84-0
d-Limonene	5989-27-5
1,8-Cineole	470-82-6
Camphor	76-22-2
Methyl 2-octynoate	111-12-6
4-Allylanisole(Estragole)	140-67-0
Safrole	94-59-7
Methyl 2-nonyate	111-80-8
Coumarin	91-64-5
iso-alpha-Methylinone	127-51-5
Benzyl benzoate	120-51-4
Benzyl salicylate	118-58-1
Benzyl Cinnamate	103-41-3

Bilag 6.2 Andre stoffer som kvantificeres i afgangstest

Name	CAS
Methylene chloride #	75-09-2
Ethane, 1,2-dichloro- #	107-06-2
Benzene ? (must be quantified) #	71-43-2
Propane, 1,2-dichloro- #	78-87-5
N,N-Dimethylaminoethanol #	108-01-0
Toluene #	108-88-3
Formamide, N,N-dimethyl- #	68-12-2
Benzene, ethyl- #	100-41-4
m-Xylene #	108-38-3
p-Xylene #	106-42-3
Styrene #	100-42-5
o-Xylene #	95-47-6
Cyclohexanone #	108-94-1
Alpha-pinene #	80-56-8
Cyclotetrasiloxane, octamethyl- #	556-67-2
2-Beta-pinene #	127-91-3
Delta 3-Carene #	13466-78-9
Phenol #	108-95-2
Triethylenediamine #	280-57-9
D-Limonene #	5989-27-5
Bis(2-(Dimethylamino)ethyl) ether #	3033-62-3
L-Linalool	78-70-6
1,2-Ethanediamine, N-[2-(dimethylamino)ethyl]-N,N',N'-trimethyl- #	3030-47-5

Bilag 7. Beregning af DNEL-værdier

N,N-dimethylaminoethanol

I REACH-registreringen for stoffet er der anført følgende relevante data for DNEL-udledning: I et inhalationsforsøg blev rotter eksponeret med dampe af N,N-dimethylaminoethanol ved koncentrationerne 0; 29; 88 og 277 mg/m³. Dyrene blev eksponeret 6t/dag i 5 dage om ugen i 13 uger. NOAEC var 29 mg/m³. Der blev observeret uklarhed i øjets hornhinde ved det mellemste eksponeringsniveau samt slimhindeirritation og skader i slimhindeceller i luftvejene ved det højeste eksponeringsniveau.

For forbrugere beregnes en DNEL-værdi ved kontinuert eksponering:
NOAEC konverteres til 24t = 29 mg/m³ x 6/24 x 5/7 = 5,2 mg/m³

DNEL = NOAEC / (AF1 x AF2 x AF3 x AF4)

AF1 (interspecies dyr til menneske) = 2,5 (for lokale irritationseffekter)

AF2 (intraspecies, forskel i menneskers følsomhed) = 10

AF3 (varighed af forsøg, subkronisk til kronisk eksponering) = 2

DNEL = 5,2 mg/m³ / (2,5 x 10 x 2) = **0,1 mg/m³**

Triethylendiamin

I REACH-registreringen for stoffet er der anført følgende relevante data for DNEL-udledning: I et inhalationsforsøg blev rotter eksponeret med aerosoler af triethylendiamin ved koncentrationerne 0; 0,0058; 0,063 eller 0,62 mg/L. Dyrene blev eksponeret 6t/dag i 5 dage om ugen i 4 uger. NOAEC var 0,006 mg/L svarende til 6 mg/m³, idet der ved højere koncentrationer optrådte irritation af luftveje, skadelige effekter og sår på slimhinderne samt lungebetændelse.

For forbrugere beregnes en DNEL-værdi ved kontinuert eksponering:
NOAEC konverteres til 24t = 6 mg/m³ x 6/24 x 5/7 = 1,1 mg/m³

DNEL = NOAEC / (AF1 x AF2 x AF3 x AF4)

AF1 (interspecies dyr til menneske) = 2,5 (for lokale irritationseffekter)

AF2 (intraspecies, forskel i menneskers følsomhed) = 10

AF3 (varighed af forsøg, subkronisk til kronisk eksponering) = 6

DNEL = 1,1 mg/m³ / (2,5 x 10 x 6) = **0,007 mg/m³**

Eksponering for dampe må forventes at være mindre kritisk end for aerosoler, hvorfor denne DNEL-værdi må dog anses for forholdsvis restriktiv, da den er baseret på effekter opnået efter eksponering med aerosoler. Endvidere er der stor afstand mellem de anvendte eksponeringsniveauer og dermed usikkerhed vedr. NOAEC værdien.

Bis(2-(Dimethylamino)ethyl)ether; N,N,N',N'-tetramethyl-2,2'-oxybis(ethylamin)

I REACH-registreringen for stoffet er der anført følgende relevante data for DNEL-udledning:
I et inhalationsforsøg blev rotter eksponeret med dampe af Bis(2-(Dimethylamino)ethyl)ether ved koncentrationerne 0; 1,5; 8,2 og 38 mg/m³. Dyrene blev eksponeret 6t/dag i 5 dage om ugen i 14 uger. LOAEC var 1,5 mg/m³, idet der ved denne koncentration optrådte irritations-tegn i øjne og luftveje.

For forbrugere beregnes en DNEL-værdi ved kontinuert eksponering:

$$\text{LOAEC konverteres til 24t} = 1,5 \text{ mg/m}^3 \times 6/24 \times 5/7 = 0,27 \text{ mg/m}^3$$

$$\text{DNEL} = \text{LOAEC} / (\text{AF1} \times \text{AF2} \times \text{AF3} \times \text{AF4})$$

AF1 (interspecies dyr til menneske) = 2,5 (for lokale irritationseffekter)

AF2 (intraspecies, forskel i menneskers følsomhed) = 10

AF3 (varighed af forsøg, subkronisk til kronisk eksponering) = 2

AF4 (LOAEC til NOAEC ekstrapolering) = 3

$$\text{DNEL} = 0,27 \text{ mg/m}^3 / (2,5 \times 10 \times 2 \times 3) = \mathbf{0,002 \text{ mg/m}^3}$$

1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylenetriamin; Bis(2-dimethylaminoethyl)(methyl)amin

I REACH-registreringen for stoffet er der anført følgende relevante data for DNEL-udledning:
I et inhalationsforsøg blev rotter eksponeret med dampe af 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylenetriamine ved koncentrationerne 0; 21; 85; 340 mg/m³. Dyrene blev eksponeret 6t/dag i 5 dage om ugen i 2 uger. LOAEC var 21 mg/m³, idet der ved denne koncentration optrådte irritation og påvirkning af slimhindecellerne i luftveje.

For forbrugere beregnes en DNEL-værdi ved kontinuert eksponering:

$$\text{LOAEC konverteres til 24t} = 21 \text{ mg/m}^3 \times 6/24 \times 5/7 = 3,75 \text{ mg/m}^3$$

$$\text{DNEL} = \text{LOAEC} / (\text{AF1} \times \text{AF2} \times \text{AF3} \times \text{AF4})$$

AF1 (interspecies dyr til menneske) = 2,5 (for lokale irritations effekter)

AF2 (intraspecies, forskel i menneskers følsomhed) = 10

AF3 (varighed af forsøg, subkronisk til kronisk eksponering) = 6

AF4 (LOAEC til NOAEC ekstrapolering) = 3

$$\text{DNEL} = 3,75 \text{ mg/m}^3 / (2,5 \times 10 \times 6 \times 3) = \mathbf{0,008 \text{ mg/m}^3}$$

Undersøgelse og risikovurdering af parfume og andre organiske stoffer i squishy legetøj

Projektet har haft til formål at undersøge, hvorvidt der i squishy legetøj kan påvises et indhold af parfume og andre organiske stoffer, som kan være sundhedsskadelige for børn. Der blev i projektet analyseret i alt 12 squishies. Screeningsanalyser på indhold såvel som afgangning viste fund af flere problematiske stoffer, så som N,N-dimethylformamid samt forskellige parfumestoffer og aminer. Efterfølgende kvantitativ analyse blev foretaget for udvalgte stoffer ved afgangning efter hhv. 1 time og 3 døgn efter udpakning af squishien af emballagen samt ved migrationstest til kunstig sved. Der blev ikke påvist migration af udvalgte problematiske stoffer, mens afgangningsanalyserne igen viste høje koncentrationer af nogle problematiske stoffer både efter 1 time og 3 døgn. Analyseresultaterne for afgangning er anvendt til vurdering af den sundhedsmæssige risiko ved børns anvendelse af produkterne for udvalgte stoffer i to scenarier. I et eksponeringsscenario for et lille barn, der ligger og sover med en squishy i favnen, blev der på baggrund af målingerne foretaget 1 time efter udpakning af legetøjet for alle 12 squishies målt uacceptabelt høje niveauer af stofferne N,N-dimethylformamid, triethylendiamin og cyclohexanon. I et scenario, hvor der opbevares flere squishies i et børneværelse, blev der også fundet uacceptabelt forhøjede niveauer i børneværelset efter tre dage for stofferne N,N-dimethylformamid, N,N-dimetylaminoethanol, triethylenediamin, bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether, 1,1,4,7,7-pentamethyldiethylentriamin og cyclohexanon. Ved hudkontakt vil huden også blive udsat for de afgassende stoffer, hvorfor risiko for hudirritation ikke kan udelukkes. Tilsvarende kan risiko for hudallergi ikke udelukkes pga. afgangning af hudallergifremkaldende stoffer, der dog afgassede i mindre mængder, men hvor især gentagen hudkontakt kan fremme udvikling af hudallergi.



Miljøstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.mst.dk