



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i biocidfri bundmaling til private lystbåde

Kortlægning af kemiske stoffer i
forbrugerprodukter nr. 197

September 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Marlies Warming, Sara Grundén,
Anna Allberg, Julian Stoesser,
Maren Krause,
Benjamin Schramm,
Alexej Parchomenko (Rambøll)

ISBN: 978-87-7038-642-5

Miljøstyrelsen udgiver rapporter og artikler om forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsen. Indholdet af denne publikation repræsenterer ikke nødvendigvis Miljøstyrelsens officielle synspunkter. Ved at udgive denne rapport udtrykker Miljøstyrelsen, at indholdet repræsenterer et vigtigt bidrag til den relaterede diskurs om dansk miljøpolitik.

Kilder skal angives.

Indhold

Resumé	5
1. Introduktion	7
2. Kortlægning af biocidfrie bundmalinger til lystbåde	8
2.1 Metoder	8
2.2 Definitioner	8
2.3 Typer af biocidfrie bundmalinger	9
2.3.1 Hårde bundmalinger	9
2.3.2 Foul-release / non-stick coatings	10
2.3.3 Selvpolerende bundmalinger	11
2.3.4 Andre biocidfrie begroningshindrende systemer	11
2.4 Sammenligning af effektiviteten af bundmalinger	12
2.4.1 Test af felteffektivitet i Nederlandene af Klijnstra (2020)	12
2.4.2 Bådmagasinet	14
2.4.3 Andre observationer fra høringen af interessenter	15
2.5 Biocidfrie bundmalinger	16
2.5.1 Identificerede biocidfrie produkter	16
2.5.2 Tilgængelighed af biocidfrie malinger på det danske marked	16
2.5.3 Overgang til biocidfrie bundmalinger	16
2.6 Brugsscenarier for bundmaling	17
2.7 Problematiske stoffer i biocidfrie malinger	19
2.8 Konklusion om biocidfrie bundmalinger som alternativer til biocidholdige bundmalinger	26
2.9 Udvælgelse af relevante produkter til risikovurderingen	27
3. Kemiske analyser af udvalgte produkter	28
3.1 Udvælgelse af produkter for GC-MS screening	28
3.2 Resultater og diskussion af GC-MS screening	28
3.3 Udvælgelse af stoffer og produkter til kvantitative analyser	33
3.4 Resultater og diskussion af de kvantitative analyser	36
3.5 Udvælgelse af stoffer til risikovurderingen	40
4. Risikovurdering af menneskers sundhed	44
4.1 Vurdering af sundhedsfare for mennesker	44
4.1.1 Solvent naphtha (petroleum), let aromatisk (CAS-nr. 64742-95-6)	45
4.1.2 Ethylbenzen (CAS no. 100-41-4)	48
4.1.3 Naphthalen (CAS-nr. 91-20-3)	50
4.1.4 Kolofonium (CAS-nr. 8050-09-7)	53
4.1.5 Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) (CAS-nr. 556-67-2)	54
4.1.6 4-Methylpentan-2-on, MIBK (CAS-nr. 108-10-1)	56
4.1.7 4-Methylpentan-2-on-oxim (CAS-nr. 105-44-2)	57
4.2 Vurdering af eksponering af menneskers sundhed	59
4.2.1 Eksponeringsveje	60
4.2.2 Eksponeringsscenarier	61
4.3 Risikovurdering for forbrugere	69

4.4	Diskussion og konklusion om forbrugerrisiko	72
5.	Miljømæssig risikovurdering	74
5.1	Vurdering af miljøfare	74
5.2	Vurdering af miljøeksponering	74
5.2.1	Metode til eksponerings- og risikovurdering	74
5.2.2	Resultater af vurderingen af miljøeksponering – PEC-værdier	75
5.3	Vurdering af miljørisiko	76
5.3.1	Miljørisiko ved SoC i biocidfrie bundmalinger	76
5.3.2	Miljørisiko ved biocidfrie bundmalinger	76
5.4	Diskussion og konklusion om miljørisiko	76
6.	Overordnet konklusion	79
	Referencer	81
	Bilag 1. Lists of H-codes	87
	Bilag 2. List of analytes	88
	Bilag 3. Example ES 2 model with solvent naphtha	91
	Bilag 4. Example ES 4 wet paint model with solvent naphtha	92
	Bilag 5. Example ES 2 dry paint model with solvent naphtha	93
	Bilag 6. Input and result data from MAMPEC modelling	94

Resumé

Et stigende antal bundmalinger uden biocider markedsføres som miljømæssigt bedre alternativer til biocidholdige bundmalinger for at beskytte lystbåde mod begroning. Selvom de biocidfrie bundmalinger ikke indeholder biocider, kan de indeholde andre stoffer med iboende farlige egenskaber for menneskers sundhed og miljøet. Formålet med denne undersøgelse er at afklare, om der findes funktionelle, biocidfrie alternativer til biocidholdig bundmaling og at få viden om miljø- og sundhedsrisici, der er forbundet med brugen af biocidfrie bundmalinger, herunder om biocidfrie bundmalinger udgør en risiko, hvis de bruges uden personlige værnemidler.

I projektet blev der indsamlet data om forskellige typer af biocidfrie bundmalinger, deres effektivitet, kemiske sammensætning og anvendelse ved hjælp af litteraturgennemgang, høring af interessenter og gennemgang af tilgængelige produkter hos danske forhandlere. Indholdet af udvalgte problematiske stoffer i biocidfrie bundmalinger blev yderligere undersøgt ved kemisk analyse.

I alt blev 65 malingsprodukter, der markedsføres som biocidfrie produkter, identificeret. Der skelnes i denne undersøgelse mellem tre forskellige typer biocidfrie bundmalinger baseret på deres begroningshindrende virkningsmåde og kemiske sammensætning: silikonebaserede foul-release coatings, selvpolerende bundmalinger og hårde bundmalinger. Blandt de biocidfrie bundmalinger ser silikonebaserede foul-release coatings ud til at være de mest fremtrædende alternativer til biocidholdig bundmaling.

Effektiviteten af biocidfri bundmaling afhænger af typen af bundmaling samt af en række miljø- og brugsparametre. Det er derfor ikke muligt at drage en generel konklusion om effektiviteten af biocidfrie bundmaling sammenlignet med biocidholdig bundmaling. Tilpasset brug og mekanisk rengøring anses som værdifulde supplerende værktøjer til at forbedre effekten af biocidfri bundmaling. Interessenterne angiver, at markedet for biocidfri bundmaling er under stærk udvikling, hvor der hvert år kommer nye produkter på markedet.

Ud af de 65 gennemgåede produkter blev 13 biocidfrie bundmalinger vurderet som relevante til at indgå i risikovurderingen baseret på deres nuværende og forventede fremtidige tilgængelighed for forbrugerne på det danske marked. Baseret på oplysninger fra sikkerhedsdatablade og resultater fra de kemiske analyser af udvalgte produkter blev syv problematiske stoffer for menneskers sundhed (solvent naphtha (som er et naphtha-baseret opløsningsmiddel), ethylbenzen, naphthalen, kolofonium, octamethylcyclotetrasiloxan (D4), 4-methylpentan-2-on (MIBK) og 4-methylpentan-2-on-oxim) og fem problematiske stoffer for miljøet (octamethylcyclotetrasiloxan (D4), decamethylcyclopentasiloxan (D5), dodecamethylcyclohexasiloxan (D6), MCCP (C14-C17) og zinkoxid) identificeret og vurderet.

For at muliggøre en sammenligning af risikovurderingsresultaterne for de biocidfrie bundmalinger, der er omfattet af denne undersøgelse, og risikovurderingerne af biocidholdige bundmalinger udført af Miljøstyrelsen, blev metoden til vurdering af biocidholdige bundmalinger anvendt i risikovurderingen i denne undersøgelse.

Både sundheds- og miljørisikovurderingen er konservative og baseret på en worst-case tilgang. I tråd med denne tilgang blev de højeste koncentrationer fra enten sikkerhedsdatabladene eller fra resultaterne af de kemiske analyser valgt som input til eksponeringsberegningerne.

Risikovurderingen for menneskers sundhed fokuserede på forbrugernes anvendelse af bundmaling, dvs. forbrugere, der maler deres lystbåde, sammen med den utilsigtede eksponering af småbørn, der kommer i kontakt med de malede både. Den beregnede eksponering blev sammenlignet med referenceværdier for menneskers sundhed for den generelle befolkning, hvilket resulterede i farekvotienter (HQ). Det konkluderes, at fem ud af de 13 vurderede biocidfrie bundmalinger indeholder farlige stoffer, hvor sundhedsrisikoen, baseret på den kvantitative risikovurdering, ikke kan betragtes som kontrolleret. Produkterne, for hvilke der blev fundet en risiko, var af forskellige typer, herunder en selvpolerende bundmaling, to hårde malinger, en

foul-release coating og en hæftegrunder. De to stoffer, der forårsager de potentielle sundhedsrisici, er 4-methylpentan-2-on (MIBK) og 4-methylpentan-2-on-oxim. MIBK, et stof, der mistænkes for at være kræftfremkaldende (Carc. Cat 2), er ifølge sikkerhedsdatabladene til stede i fire produkter af forskellige typer (to hårde malinger, en selvpolerende bundmaling og en hæftegrunder). 4-methylpentan-2-on-oxim er til stede i en foul-release coating.

Markedsføring af produkter med disse typer af farlige profiler bør frarådes af hensyn til forbrugernes sundhed. Yderligere forbedringer af risikovurderingen for menneskers sundhed med stofs specifikke oplysninger og flere detaljer om anvendelsesbetingelserne for bundmaling kunne potentielt kvalificere vurderingen. Det er værd at bemærke, at MIBK også kan forekomme i biocidholdig bundmaling, da stoffet er et almindeligt opløsningsmiddel i maling.

Miljørisikovurderingen beregnede risikoen for vandmiljøet ved at estimere eksponeringen med modelleringsværktøjet MAMPEC, som er udviklet til vurdering af biocidholdige bundmalinger. Estimerede miljøkoncentrationer (PEC) blev beregnet for frit opløst stof i havnevandet og adsorberet stof til suspenderet stof i havnevandet. PEC-værdierne blev sammenlignet med forventede nuleffektkoncentrationer (PNEC) for henholdsvis vand- og sedimentmatricen, hvilket resulterede i PEC/PNEC-værdier. PEC/PNEC-værdierne bruges til risikokarakteriseringen. En ulempe ved den anvendte metode er, at den ikke i tilstrækkelig grad beskriver de potentielle risici relateret til PBT-, vPvB-stoffer og/eller stoffer med hormonforstyrrende egenskaber.

Miljørisikoen fra biocidfri bundmaling på det danske marked anses for at være kontrolleret for havnevandet og sedimentet baseret på den simple kvantitative risikovurderingsmetode, der er anvendt for de prioriterede problematiske stoffer, dvs. D4, D5, D6, MCCP og zinkoxid. Konklusionen for MCCP understøttes af en kvalitativ evaluering af miljøeksponeringen, da kvantitative data for en realistisk forfinelse af eksponeringsscenariet ikke er tilgængelige. Worst-case beregningen i risikovurdering for MCCP fører til PEC/PNEC på næsten 1, hvilket indikerer en potentiel risiko. Den kvalitative evaluering af usikkerhederne i forbindelse med PEC/PNEC-beregningen fører til den konklusion, at selv hvis MCCP er til stede, er det usandsynligt, at det forekommer i en koncentration, der udgør en miljørisiko for havnemiljøet. Ikke desto mindre bemærkes det, at D4, D5, D6 og MCCP er anerkendt som PBT/vPvB-stoffer. Brugen af produkter, der potentielt kan føre til udslip af disse stoffer til miljøet, bør frarådes.

Samlet set dokumenterer kortlægningen af biocidfrie bundmalinger og risikovurderingen, at der findes biocidfrie bundmalinger, som kan betragtes som sikre for både menneskers sundhed og miljøet. Sundhedsrisici i forbindelse med brugen af nogle biocidfrie bundmalinger kan ikke udelukkes. Disse risici er delvist et resultat af forekomst af et opløsningsmiddel, der også kan være til stede i biocidholdige bundmalinger, og er derfor ikke specifikt relaterede til biocidfrie bundmalinger.

1. Introduktion

I danske lystbådehavne ligger der i dag mere end 57.000 private lystbåde (Miljøstyrelsen, 2023). Private lystbåde males regelmæssigt med bundmaling for at forhindre kolonisering af vandlevende organismer på skroget (begroningen), da disse øger friktionsmodstanden og dermed brændstofforbruget (Miljøstyrelsen, 2023).

De fleste bundmalinger til private både indeholder biocider og bruges til at forhindre begroning i havmiljøer. Når biocidholdige aktive stoffer frigives fra bundmalingerne, kan de ikke kun skade målorganismerne, men også ikke-målorganismer, der lever i vandmiljøet. Derfor er biocider i dag reguleret under EU's biocidforordning (Forordning (EU) nr. 528/2012). I øjeblikket er kun 10 biocider godkendt inden for produkttypen PR 21 Antifoulingmidler. Godkendelserne er begrænset til 9 eller 10 år i hvert tilfælde (alle slutdatoer i 2025) for at vurdere, om der er mindre miljøskadelige alternativer, der kan erstatte biociderne derefter.

Efter den generelle godkendelsesordning, der er etableret i EU under biocidforordningen, bliver et biocid først vurderet på EU-niveau, og hvis det bliver godkendt, skal producenter af bundmalinger, der indeholder dette biocid, indsende en ansøgning til de nationale myndigheder om at markedsføre produktet på det nationale marked. Miljøstyrelsens vurdering af ansøgningen skal bl.a. foretage en risikovurdering af det konkrete produkt og tage højde for, om der findes egnede funktionelle alternativer, som også udgør bedre alternativer i forhold til sundhed og miljø end de biocidholdige bundmalinger.

I øjeblikket markedsføres et stigende antal bundmalinger uden biocider, som kunne være egnede funktionelle alternativer. Sådanne biocidfrie produkter kræver ikke en godkendelse i henhold til biocidforordningen, før de markedsføres.

Formålet med denne undersøgelse er at afklare, om der findes funktionelle, biocidfrie alternativer til biocidholdig bundmaling, og om disse udgør bedre alternativer med hensyn til sundhed og miljø, herunder om de kan anvendes uden brug af personlige værnemidler.

For at opfylde dette formål omfatter denne undersøgelse en kortlægning af biocidfri bundmaling på det danske marked, deres funktionalitet samt en miljø- og sundhedsrisikovurdering af udvalgte biocidfrie bundmalinger baseret på kemiske analyser af de udvalgte farlige komponenter i de biocidfrie bundmalinger.

For at muliggøre en sammenligning af risikovurderingerne af biocidfri bundmaling med risikovurderingerne af biocidholdige bundmaling, anvendes her de samme metoder som i risikovurderingerne af biocidholdig bundmaling.

2. Kortlægning af biocidfrie bundmalinger til lystbåde

2.1 Metoder

Dataindsamlingen til kortlægningen blev baseret på følgende kilder

- Litteratursøgning af videnskabelig og grå litteratur
- Gennemgang af produktinformation og udtræk af TDS og SDS fra producenternes hjemmesider
- Gennemgang af biocidfrie bundmalinger på danske forhandleres hjemmesider
- Høring af interessenter

I forbindelse med høringen af interessenter er følgende organisationer blevet kontaktet:

- Brancheforeninger
 - DFL (Danmarks Farve- og Limindustri)
 - EBI (European Boating Industry)
- Seks producenter af bundmaling blev kontaktet direkte
- Yderligere producenter er blevet kontaktet gennem EBI
- Distributør
 - Westing Danmark
- Brugerforeninger
 - FLID (Foreningen af Lystbådehavne I Danmark)
 - Dansk Sejlunion
- Medier
 - Bådmagasinet ApS

Interessenterne blev kontaktet via telefon og/eller e-mail, og interessentspecifikke spørgeskemaer blev distribueret eller brugt til telefoninterviews.

Der blev indhentet svar fra 11 interessenter. Af disse bidrog fem med udfyldte spørgeskemaer, telefoninterviews og/eller yderligere materiale (Westing Danmark, FLID, Dansk Sejlunion, Bådmagasinet ApS, en producent). De resterende interessenter svarede, at de ikke kunne bidrage til undersøgelsen. Nogle producenters svar indikerede, at virksomhederne ikke havde ressourcer til at prioritere bidrag til denne undersøgelse.

2.2 Definitioner

Bundmaling til lystbåde kan indeholde forskellige typer af biocider. Biocider er godkendt til forskellige produkttyper (PT), der er defineret i bilag V til biocidforordningen (Forordning (EU) nr. 528/2012, BPR).

Udtrykket "begroningshindrende" eller "antifouling" bruges til at beskrive både biocidholdige og biocidfrie bundmalinger med en begroningshindrende effekt. Betegnelsen "biocidfri bundmaling" kan være misvisende, da mange bundmalinger (især vandbaserede produkter) også indeholder konserveringsmidler til opbevaring (produkttype 6) for at forbedre holdbarheden. Strengt taget er disse produkter ikke helt biocidfri.

I denne undersøgelse bruges udtrykket "**biocidfri**" om produkter uden biocider, der tilhører nogen af de biocidholdige produkttyper, herunder PT21 (Antifoulingmidler), PT07 (konserveringsmidler til overfladefilm), PT08 (træbeskyttelsesmidler) og PT09 (konserveringsmidler til fibre, læder, gummi og polymeriserede materialer). Undtaget er dog biocider, der tilhører PT06 (konserveringsmidler til produkter under opbevaring). I tilfældet af at der forekommer et stof i en bundmaling, som er et godkendt aktivstof i henhold til BPR, men at stoffet ikke er tilsat for at have en biocidvirkning og at det samtidigt er usandsynligt, at stoffet vil udøve en biocidvirkning, kan den pågældende maling stadig betragtes som biocidfri i forbindelse med denne undersøgelse.

Når der diskuteres virkning af biocidholdige eller biocidfrie bundmalinger, anvendes ofte udtrykket effektivitet. **Effektivitet** betegner malingens effektivitet eller evne til at forhindre eller reducere begroning, dvs. marine organismer, der sætter sig fast på bådens skrog.

Begroning er en fællesbetegnelse for vækst og aflejring af biologisk materiale på hårde undervandsoverflader som båds skrog, moler og kølevandsrør. Begroning starter med aflejring af bakterielle biofilm, mikroskopiske dyrelarver eller planter (mikrobegroning). Disse danner en klæbende overflade, som større organismer kan sætte sig fast på (makrobegroning). Begroning kan bestå af slim, trådalger, andre alger, muslinger, rurer og hydroider (FIGUR 2-1). Væksten af begroningsorganismer afhænger af mange faktorer, herunder vandets egenskaber som pH, saltindhold, turbiditet, temperatur, forureningsniveau og næringsstofftilgængelighed (Wezenbeek et al., 2018).



FIGUR 2-1 Eksempler på begroning (IMO GloFouling Partnerships Project, 2022). Venstre: slimlag på bundens overflade, højre: makobegroning på en motorbåd.

2.3 Typer af biocidfrie bundmalinger

Den Internationale Søfartsorganisation (IMO) beskriver 'begroningshindrende systemer' som 'coating, maling, overfladebehandling, overflade eller anordning, der anvendes på et skib til at kontrollere eller forhindre fastgørelse af uønskede organismer' (oversat fra IMO, 2019). Denne undersøgelse fokuserer på biocidfrie bundmalinger, da disse i deres anvendelse kan sammenlignes med biocidholdige malinger, og formålet med undersøgelsen er at belyse, om der findes funktionelle, biocidfrie alternativer til biocidholdige bundmalinger. I de følgende afsnit præsenteres derfor de forskellige typer bundmaling.

For fuldstændighedens skyld er andre begroningshindrende systemer end maling kort nævnt i afsnit 2.3.4.

2.3.1 Hårde bundmalinger

Hårde malinger repræsenterer en forskelligartet kategori, der består af epoxyer, polyestere, vinylestere, der ofte indeholder mere end 50% af flygtige organiske forbindelser (VOC'er) før påføring, mens de har silicium (Si) som basiskomponent og nogle gange er forstærket med glasflager (Daehne et al., 2023, Wezenbeek et al., 2018). Deres funktionalitet skyldes deres gode vedhæftning til underlaget (skroget), samtidig med at de udgør en god barriere, der beskytter underlaget mod begroning og korrosion (Pistone et al., 2021). Den høje grad af crosslinking i epoxy resiner kan dog resultere i høj stivhed og lav slagfasthed, hvilket er grunden til, at de ofte modificeres med siloxaner for at øge duktiliteten. Samtidig tilføjes typiske silikoneoverfladeegenskaber som hydrofobicitet, men også vedhæftning til underlaget reduceres. Derfor er det nødvendigt med en afbalancering af forskellige egenskaber (Pistone et al., 2021). Siloxanerne er kemisk bundet til epoxyen og fører ikke til frigivelse af silikoneolier som det er tilfældet med foul-release coatings (Watermann & Eklund, 2019).

Fordelene ved hårde malinger er de lave mængder mikroplast, der frigives i brugsfasen (Daehne et al., 2023), de generelt længere levetider, let reparation og behovet for færre malingslag, der skal påføres (Wezenbeek et al., 2018). Modstandsdygtighed over for fysisk slitage gør det muligt at supplere med andre begroningshindrende systemer, der anvender fysisk fjernelse af begroning, f.eks. over- og undervandsrensning. Ifølge Wezenbeek et al. (2018) har, hårde malinger typisk ingen specifikke begroningshindrende egenskaber og får deres be-

groningshindrende funktion fra den nemme fjernelse af begroningen¹. Derfor er hårde malinger designet til flere rengøringscyklusser med børster eller hydrojetting. Afhængigt af graden af begroning kan de metoder, der anvendes til rengøringen, justeres for at skabe balance mellem fjernelse af begroning og minimering af slid på malingen (Watermann & Eklund, 2019).

I brugsfasen nævnes potentielle udslip af bisphenol A og nonylphenol til vandet (Wezenbeek et al., 2018). Nonylphenoler er allerede opført på ECHAs godkendelsesliste, som begrænser deres anvendelse, eller opføres som kandidater til listen². Bisphenol A, som er hormonforstyrrende og reproduktionstoksisk, er ikke registreret med offentligt tilgængelige data om forbrugeranvendelser, men det er nævnt under professionel brug, hvor eksemplet med maling og overfladebehandlinger er eksplicit nævnt³. Bisphenoler er almindeligt anvendt i epoxy resin og kan være indeholdt i eller udvaskes fra biocidfrie bundmalinger (Wezenbeek et al., 2018).

Som yderligere ulemper ved hårde malinger skal det understreges, at fraværet af begroningshindrende egenskaber kræver regelmæssig rengøring, og de respektive rengøringssystemer kan være besværlige for bådejerne. Mens den hårde malings høje holdbarhed og vedhæftning kan være en fordel i brugsfasen, kan det være en ulempe, når bundmalingen skal fjernes. Typisk bruges højtryksrensning med vand eller slibning til at fjerne hårde bundmalinger, hvilket kan føre til støvemissioner (Wezenbeek et al., 2018). På grund af bundmalingens høje indhold af VOC'er kan der være sundheds- og miljørisici i påføringsfasen, men disse risici kan minimeres ved at bruge passende personlige værnemidler (PPE).

Nogle producenter af hårde malinger markedsfører også deres produkter som "tyndfilmsmaling" (nogle gange angivet som TF i produktnavnet). En fordel ved TF-produkter er kortere tidsforbrug til vedligehold, da der skal bruges mindre tid på at fjerne/slibe gamle, tynde lag maling af (personlig kommunikation under høring af interessenter).

2.3.2 Foul-release / non-stick coatings

Foul-release og non-stick coatings er samlet i én kategori, da det ofte er svært at skelne mellem bundmalinger, der forhindrer påsætning af begroning (dvs. non-stick coatings), og bundmalinger, der gør det nemt at fjerne begroning (dvs. foul-release coatings) (Wezenbeek et al., 2018). Bundmalingerne er oftest baseret på silikoneelastomerer som polydimethylsiloxan (PDMS) (Daehne et al., 2023) men kan også være baseret på fluorpolymerer, f.eks. perfluoropolyethere (PFPE) eller polyethylenglycol (PEG) fluorpolymerer, som også kan anvendes i kombination (Wezenbeek et al., 2018). Silikonebaserede foul-release/non-stick coatings kan indeholde siloxaner, som udskilles fra bundmalingen og kan understøtte en begroningshindrende effekt. I undersøgelsen fra den tyske miljøstyrelse (Daehne et al. 2023) har man fundet, at cykliske siloxaner som D4, D5 og D6 til stede som restmonomerer i lave koncentrationer. Udsivning og dermed frigivelse af disse stoffer anses derfor ikke for at være tilsigtet (Daehne et al. 2023).

Et nøgleprincip for bundmalingerne i denne kategori er at der produceres en hydrofob overflade (kaldes nogle gange hydro-gel), der begrænser vedhæftningen af begroning (Donnelly et al., 2022). En ulempe er dog, at bundmalingen kræver en kombination af flere lag/grunder for at blive påført. En grunder sikrer adhæsion til underlaget, mens en hæftegrunder (i nogle sammenhænge bruges også det engelske ord 'tie coat' på dansk) giver et forbindelseslag, der sikrer vedhæftning af topcoaten. På trods af topcoatens hydrofobe og glatte egenskaber kan begroning ikke forhindres i alle situationer. Kiselalgeslim kan sætte sig fast på disse glatte overflader, og sammen med en film af proteiner samt slim fra levende og døde bakterier kan der følge yderligere begroningsstadier med aflejring af f.eks. makroalger (Nurioglu et al., 2015).

Nogle produkter bruger en anden tilgang for at skabe hydrofile overflader, som baseres på at bundmalingen tiltrækker fortrinsvis vandmolekyler frem for begroningspartikler, hvilket fører til et hydreringslag, der giver bundmalingen sin begroningshindrende egenskab (Donnelly et al., 2022). På grund af hydreringslaget omtales nogle af bundmalingerne som "flydende overfladeteknologi" (Wezenbeek et al., 2018) De mest almindelige foul-release coatings er baseret på

1 En gennemgang af kommercielt tilgængelige hårde malinger viser dog, at produkterne almindeligvis indeholder biocider, især kobber.

2 <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.239.148>

3 <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.001.133>

PDMS, der udskiller polyethylenglycoler i løbet af deres levetid, hvilket kræver en fornyelse af bundmalingen efter 1-2 år (Daehne et al., 2023).

Hydrofobe og hydrofile egenskaber kan også kombineres i en bundmaling for at skabe et vekslende mønster og en mere forskelligartet overflade, som forvrænger de proteiner, som organismerne bruger til at fæstne sig til overfladen (Donnelly et al., 2022). Disse mere dynamiske og komplekse overflader, der har en større variation i kemiske og mekaniske egenskaber, kaldes også "amfifile" bundmalinger (Wezenbeek et al., 2018). Yderligere udviklinger er relateret til anvendelsen af biomimetiske tilgange, da mange marine organismer har udviklet strategier til at regulere begroning (Sánchez-Lozano et al., 2019).

Den mere komplekse anvendelse af foul-release/non-stick coatings, sammen med deres større sårbarhed over for fysiske kræfter, kan forhindre forbrugere i at vælge sådanne produkter og hæmme markedsoptagelsen på trods af potentielt bedre miljø- og sundhedsmæssige egenskaber.

Der gøres fra producenternes side en yderligere indsats for at forbedre adhæsion af silikone bundmalinger eller udvikle andre bundmalinger, f.eks. baseret på polyurethan- og epoxy-silikon. Tilgange til at forbedre foul-release coatings sigter mod at forbedre de mekaniske egenskaber og overfladeruheden, der påvirker bundmalingens befugtningssevne (Pistone et al., 2021). I den forbindelse er forskellige kædelængder og alkoxysilaner med lange alkylkæder blevet udforsket og testet, og de viser samme hydrofobicitet som mere traditionelle fluorerede forstadier (Sfameni et al., 2022). Der er også blevet foreslået forskellige nano-fyldningsmaterialer, herunder kulstofnanorør, grafenoxid eller titandioxid (Daehne et al., 2023), herunder aktive systemer baseret på nano-containere, f.eks. til en potentiel integration af selvhelbredende egenskaber (Shchukina & Shchukin, 2019). Nogle af de resterende udfordringer er relateret til at finde balancen mellem overfladens mekaniske egenskaber, bundmalingens holdbarhed, adhæsionstyrke til substratet, elasticitet og samtidig opnå begroningshindrende egenskaber (Pistone et al., 2021).

2.3.3 Selvpolerende bundmalinger

I modsætning til traditionelle selvpolerende bundmalinger, der primært får deres begroningshindrende effekt fra aktive stoffer, der virker på forskellige cellulære mål, anvender biocidfri selvpolerende maling en kombination af processer såsom hydrolyse, partikelopløsning og overfladepolering (Camps et al., 2014; Ielo et al., 2022). For at opnå en effektiv begroningshindrende effekt er regelmæssig og minimal bevægelse af båden nødvendig for at fremme bundmalingens selvpolerende funktionalitet, selvom det også er rapporteret, at nogle selvpolerende bundmalinger også fungerer i en stationær tilstand (Daehne et al., 2023).

Den generelle mangel på oplysninger om ingredienser i selvpolerende bundmalinger kan gøre det vanskeligt at vurdere bundmalingens detaljerede funktionsmekanisme (Wezenbeek et al., 2018). I denne sammenhæng skelner nogle forfattere mellem 'Controlled Depletion Coatings' (CDC), der bruger polyacrylatbaserede polymerer eller kolofonium, og 'selvpolerende coatings' (SPC), der ofte er baseret på polymethylacrylater kombineret med en række funktionelle grupper baseret på fluorpolymerer eller polykulhydrater (Daehne et al., 2023). I begge systemer, som der ikke skelnes yderligere mellem i det følgende, nedbrydes bundmalingen over tid, hvorved den mister sin begroningshindrende beskyttelse. Hastigheden af nedbrydningen kan styres af flere egenskaber ved bundmalingen, såsom polymeriseringsniveauet eller forholdet mellem hydrofile og havvandshydrolyserbare grupper (Camps et al., 2014; Ielo et al., 2022).

Når en belægning med selvpolerende bundmaling er udtømt, skal den fornyes. Tidsintervaller for fornyelse er rapporteret til at være i størrelsesordenen 1-2 år. Selvpolerende malinger er velegnede til DIY-applikation og reparation. Men også for denne type bundmaling udgør fjernelse en risiko for spredning af malingsstøvpartikler, da det kræver højtryksrensning eller slibning (Wezenbeek et al., 2018). I betragtning af konteksten og den øgede opmærksomhed på mikroplastforurening giver miljøpåvirkningen fra selvpolerende maling, selv uden brug af biocider, desuden plads til forskning og en kritisk diskussion.

2.3.4 Andre biocidfrie begroningshindrende systemer

Ud over maling findes der også andre biocidfrie begroningshindrende systemer. Disse systemer nævnes kort her, men de undersøges ikke yderligere i denne undersøgelse, da de adskiller sig væsentligt fra bundmaling med hensyn til anvendelse og virkningsmåde. Andre biocidfrie begroningshindrende systemer er opsummeret i TABEL 2-1.

TABEL 2-1 Andre begroningshindrende systemer tilgængelige og i udvikling (summeret fra Wezenbeek et al., 2018).

Begroningshindrende systemer	Virkemåde	Kommentar
Naturlige komponenter	Fedtsyrer fra alger og bakterier med middel til høj bioaktivitet	På stadiet med laboratorietest i lille skala. Kan potentielt falde ind under BPR.
Fysisk forsvar	Efterligning af naturlige fjendtlige og ultraglatte overflader på muslingeskaller eller hajskind, lysemitterende selvlysende fosforkraft, der hæmmer kiselalgesætning, integration af UV-lysemitterende dioder i bundmalingen	På forskellige udviklingsstadier, men behov for yderligere forskning
Kemisk forsvar	Baseret på nogle organismers evne til at producere begroningshindrende forbindelser	Biocidforordningen (BPR) skelner ikke mellem naturlige eller fremstillede biocider. Kan potentielt falde ind under BPR.
Kombineret fysisk og kemisk forsvar	Brug af synergieffekter af overfladetopografi og kemisk effekt ved f.eks. at erstatte 30% kobber med 0,1% abamectin, som er et biocid, der produceres af en jordbakterie.	Abamectin mistænkes for at være reproduktionstoksisk og er et anerkendt biocid under BPR.
Enzymer	Mange forskellige mekanismer er mulige, herunder nedbrydning af de klæbemidler, der produceres af mikroorganismer for at fæstne sig til bundmalingen.	Komplekst system, f.eks. svært at sikre stabilitet i substratforsyningen til enzymer. Kan potentielt falde ind under BPR.
Film og folie	Film med begroningshindrende funktionalitet er limet på skroget, inklusive bioinspirerede film, lag af strittende hår, der vibrerer og svajer drevet af vandbevægelser	Produktion af modstand, så yderligere udvikling sigter mod at give applikationer til hurtigt bevægende både
Elektrokemisk	Udnyttelse af elektrokemiske principper, der fører til frigivelse af metaller (Cu) eller tilpasser pH-forholdene	Frigivelse af biocid ville falde ind under BPR.
Fedt	Der påføres et lag fedt ("udder creme", yvercreme), som forhindrer organismer i at sætte sig på overfladen.	Billigt produkt, der hurtigt opbruges og er forbudt i mange marinaer, da skroget bliver glat, hvilket resulterer i et sikkerhedsproblem, når båden løftes, nogle produkter indeholder antibakterielle stoffer.
Ultralyd	Sender inde i båden, der passerer gennem skroget og skaber mikroskopiske vibrationer, som skaber kavitationsbobler, der imploderer og dræber encellede organismer.	Indikation af selektivitet over for specifikke mikroorganismer, kræver tilpasning af bølgelængder og/eller kombination med bundmalinger, men flere tusinde systemer sælges hvert år med positive anmeldelser.
Mekaniske rengøringsinstallationer	Højtryksvandssystemer, over- eller undervandsbørste- og rengøringsystemer, både mobile og stationære, herunder undervandsrensingsrobotter, der kan opsamle begroninger og maling i en beholder.	De tidlige systemer blev ikke taget op af markedet, men nyere systemer ser ud til at fungere bedre, herunder 'drive-in' undervandsvaskemaskiner. Mulige begrænsninger med hensyn til størrelse

2.4 Sammenligning af effektiviteten af bundmalinger

I det følgende afsnit gennemgås og opsummeres nogle undersøgelser, der sammenligner effekten af forskellige bundmalinger.

2.4.1 Test af felteffektivitet i Nederlandene af Klijnstra (2020)

Klijnstra (2020) gennemførte en undersøgelse af effekten af biocidfrie bundmalinger på anmodning af det hollandske ministerium for infrastruktur og vandforvaltning, da manglende viden anses som en hindring for bådejernes accept af biocidfri bundmaling.

Klijnstra, (2020) gennemførte felttest på både to steder i Nederlandene. En af testene blev gennemført i et havområde, den anden i ferskvand. Kun saltvandstesten omtales her. Ud over saltvandstesten blev der udført en statisk eksponeringstest med coatede paneler (paneltesten). Paneler med bundmaling blev monteret på et eksponeringsstativ, som var placeret i en havn med naturlige tidevandsstrømme mellem 0 og 2 knob.

Blandt de 12 testede begroningshindrende systemer var tre biocidfrie bundmalinger og en biocidholdig maling (andre systemer var folier, film, fedt og ultralydssystemer).

De testede bundmalinger var:

- A. Biocidfri, foul-release maling
- B. Biocidholdig, selvpolerende maling
- C. Biocidfri, foul-release maling
- D. Biocidfri maling (type ikke identificeret)

Felttest i saltvand

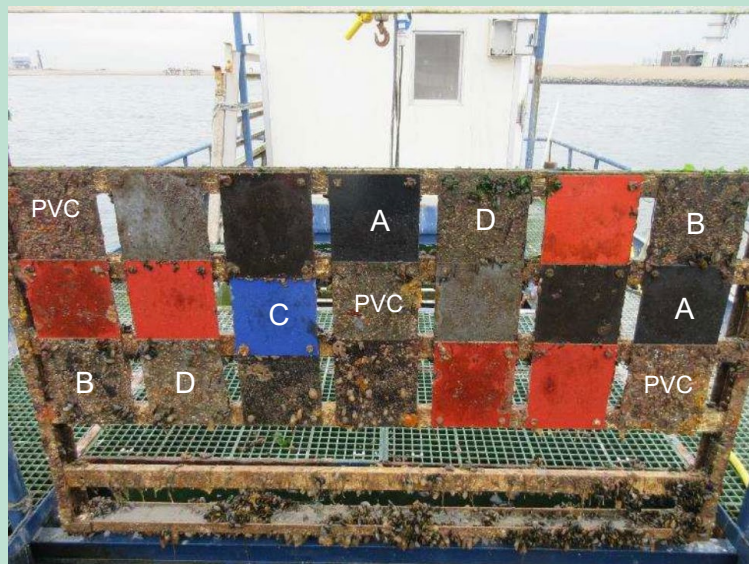
I saltvandstesten indgik syv små polyesterbåde og to polyestersejlbåde. Maling A, B og C samt nogle af de andre begroningshindrende systemer blev anvendt på de små både, mens sejlbådene blev forsynet med andre begroningshindrende systemer. Bådene sejlede aktivt i en stor del af sæsonen. Bådene blev taget op af vandet og inspiceret fem gange i løbet af sæsonen.

Produkt A måtte fjernes midt i sæsonen, da skroget var helt dækket af forskellige begroningsarter. Resultatet tilskrives en fejl under påføringen af produkt A. Det biocidholdige produkt B, der er medtaget som reference, klarede sig godt gennem hele sæsonen, men i slutningen af sæsonen dannedes et tykt slimlag på agterdelen af skroget. Produkt C havde en begroningsdækning på 35 % ved slutningen af sæsonen, men der var ingen rurer eller alger.

Ud over graden af begroning på skrogene blev rengøringsvenligheden også vurderet i felttesten. Rengøring af skroget med silikonebaseret, foul-release maling (produkt C) var lettere end med den selvpolerende maling (produkt B).

Paneltesten

Til paneltesten blev paneler behandlet med maling samt ubehandlede PVC-paneler som kontrol nedsænket i maj 2019 og inspiceret ca. en gang om måneden indtil september, hvor stativet blev taget op af vandet (FIGUR 2-2). Paneltesten udgør et worst-case scenarie på grund af de statiske forhold, som forårsager øget begroning.



FIGUR 2-2 Paneler med bundmalinger ved afsluttende inspektion i september 2019 (billede modificeret fra Klijnstra, 2020). Paneler markeret med bogstaver blev behandlet med bundmaling (se teksten ovenfor).

Blandt de produkter, der klarede sig bedst, var den silikonebaserede, foul-release maling C, da der kun dannedes et tyndt slimlag og ingen makrobegroning i hele eksponeringsperioden. Den anden silikonebaserede, foul-release maling A gav dårligere resultater med en højere forekomst af makrobegroning senere på sæsonen. Paneler behandlet med produkt D var stort set dækket af makrobegroning, f.eks. rurer, grøn- og brunalger og koloniale sækdyr allerede ved den første inspektion, og effekten var sammenlignelig med PVC-panelerne. Testen af produkt B er ikke gyldig, da leverandøren erkendte, at den forkerte topcoat var blevet påført.

Paneltesten dokumenterer således begroningshindrende effekt af to biocidfrie silikone-baserede foul-release malinger. Det er ikke muligt at foretage en generel sammenligning mellem biocidfrie og biocidholdige produkter på grund af det begrænsede antal testede produkter og anvendelsesforhold.

Klijnstra (2020) konkluderer (blandt andet), at et produkts effektivitet afhænger af begroningstrykket på et givet sted (højere i saltvand), og at rengøring af skroget kan ses som et værdifuldt supplerende værktøj til at forbedre bundmalingens effekt mod begroning. Markedsaccept af biocidfrie bundmalinger til lystbåde kan også øges ved at stimulere initiativer til udvikling af værktøjer og infrastruktur til skrogrengøring.

2.4.2 Bådmagasinet

Bådmagasinet er en trykt og online publikation, der primært henvender sig til bådejere, tur- og kapsejlere samt motorbåds- og sejlsportsentusiaster. I de senere år har Bådmagasinet gentagne gange gennemført ikke-videnskabelige tests med bundmaling.

Testen i 2020 blev udført med 12 malinger, heriblandt en biocidfri, foul-release maling. Bådens skrog blev inddelt i 12 testområder (FIGUR 2-3). Hvert testområde blev forbehandlet inden påføring, dvs. at alle testområder blev spulet med vand og børstet med en stiv kost. Sidste års begroning blev fjernet, og testområderne blev slebet. Testbåden har været søsat i syv måneder og har tilbagelagt ca. 200 sømil med 30 dages pause. Ellers har båden ligget i havn og er blevet brugt til weekendture.



FIGUR 2-3 Testbåd med påføring af forskellige malinger (fra Rasmussen, 2021).

I slutningen af sæsonen blev båden taget op af vandet, og hvert testområde blev inspiceret for grad og type af begroning. Testresultaterne blev bedømt med 1 til 5 stjerner, hvor 1 er det lavest opnåelige og 5 det højest opnåelige resultat.

Områder behandlet med biocidfri, foul-release coating viste makrobegroning af hydroider og rurer, men de genbehandlede områder viste kun slim. Det biocidfrie produkt fik to stjerner og

dermed en lavere bedømmelse end de 11 biocidholdige produkter, som blev vurderet med tre til fem stjerner.

Testen i 2018 blev udført med 31 forskellige bundmalinger, hvoraf én var uden biocider, nemlig den samme som blev brugt i 2020 (biocidfri, foul-release produkt). Tre forskellige farver (rød, sort, blå) blev dog inkluderet i testen. De forskellige farver af de biocidfrie, foul-release maling opnåede fik forskellige resultater i vurderingen; sort og rød fik kun én stjerne, den blå maling fik fire stjerner, da den kun viste let mosdyrbegroning og ingen alger, i modsætning til de to andre farver. Der er ingen oplysninger tilgængelige om hvad der kan være årsagen til forskellen i effektiviteten af de forskellige farver.

Datagrundlaget for denne test er for lille til at man kan drage generelle konklusioner. Variationen i resultaterne for det samme produkt kan være relateret til afvigelser i testmetoderne, subjektive vurderingsafvigelser og/eller miljømæssige forskelle mellem testfelterne.

2.4.3 Andre observationer fra høringen af interessenter

Effektiviteten af biocidfrie malinger sammenlignet med biocidholdige malinger blev diskuteret med flere interessenter. Generelt var der enighed mellem flere interessenter om, at begrovningshindrende resultater, der svarer til anvendelsen af biocidholdige produkter, ikke kunne opnås med biocidfrie malinger.

Markedet er dog også under stærk udvikling med nye biocidfrie produkter, og der kommer nye produkter på markedet hvert år. I indeværende år (2023) gennemfører sejl sportsmediet Båd-magasin en test udelukkende med biocidfrie malinger (Øverup, 2023).

I perioden 2001-2010 har Dansk Sejlunion gennemført årlige tests med biocidfrie malinger ved at påføre malingerne på 10-15 både pr. sæson. Dansk Sejlunion observerede en stor variation i resultaterne, selv for de samme malinger. Variationen kunne delvist knyttes til brugen af båden (sejlhastighed og distance), hvilket betød, at både, der sejlede over større afstande, normalt viste mindre begrovnings. Andre variabler var saltindhold i vandet, men også andre forhold i en given havn (f.eks. næringsstoffer i vandet, marinbiologi, strømme) samt lyseksponering (f.eks. øget begrovnings på den sydvendte skrogside, når båden ligger i havnen) så ud til at påvirke resultaterne (FLID, 2023). Derfor er det svært at overføre resultaterne fra et sted til et andet scenarie.

FLID (2023) bemærker, at brug af biocidfri maling er ønskeligt fra et miljømæssigt perspektiv, men medfører andre udfordringer, herunder:

- øgede behov til rengøring af båden, f.eks. rengøringsinstallationer
- affaldshåndtering af fjernet begrovnings
- øget brændstofforbrug for både med begrovnings
- sikkerhedsproblemer, f.eks. når kølevandsindtaget tilstoppes som følge af begrovnings, eller vanskeligheder med at sejle under udfordrende vejrforhold, når sejlskibenes (for) små motorer belastes yderligere på grund af begrovnings.

Selvom rengøring af skroget kan ses som et værdifuldt værktøj til at forbedre bundmalingens effekt mod begrovnings, men er det også anerkendt, at rengøring, især midt på sæsonen, medfører øgede omkostninger (for at løfte båden op af vandet) og arbejdsindsats for bådejeren. Undervandsrensningssanlæg er tidligere blevet undersøgt, men ikke betragtet som et muligt alternativ i danske lystbådehavne (FLID, 2023; Højenvang, 2002).

Flere af de kontaktede interessenter bemærker, at brugen af biocidholdig maling i den svenske Østersø er forbudt. Anvendelsen af biocidholdige malinger er reguleret forskelligt på vest-, øst-, og nordøstkysten i Sverige, med mere restriktive krav til anvendelsen af biocidholdige malinger på østkysten og et forbud af biocidholdige malinger på nordøstkysten. Forskellen i reguleringen forklares med forskelle i begrovningsstrykket. Væksten af begrovnings aftager med faldende salinitet, hvilket muliggør en mere restriktiv regulering i farvande med lavere salinitet.⁴

⁴ Svensk Kemikalienspektion; Båtbottenfärger (<https://www.kemi.se/rad-till-privatpersoner/kemikalier-i-hemmet-och-pa-fritiden/batbottenfarger>)

2.5 Biocidfrie bundmalinger

2.5.1 Identificerede biocidfrie produkter

Biocidfrie bundmalinger er blevet identificeret via litteraturstudier, søgninger på producenters og forhandleres hjemmesider og oplysninger fra interessenter under høringen af interessenter og i interviews (se kapitel 2.1). Alle tilgængelige sikkerheds- og tekniske datablade (SDS og TDS) for de identificerede biocidfrie bundmalinger blev downloadet, og de relevante oplysninger såsom indholdsstoffer, pris, effektivitet og anbefalingen om brug af personlige værnemidler blev noteret i et separat excel-ark.

I alt 65 produkter blev identificeret og gennemgået. Denne gruppe omfatter både bundmaling (topcoats) og bundmalingssystemer, hvor et givet system består af flere produkter (f.eks. skal der bruges en bestemt hæftegrunder, grunder eller konverteringsgrunder sammen med topcoaten).

Under gennemgangen blev nogle af produkterne identificeret som mindre relevante af følgende årsager:

- Kun markedsført til professionel brug
- Produkter kun til anvendelse over vandlinjen, faste installationer eller lignende begrænsninger
- Indeholdt begroningshindrende biocider af typen PT21, selv om de blev markedsført som miljøvenlige
- For nogle få produkter, der blev identificeret via litteraturen, var der begrænset/ingen information om producenter og/eller produkterne

Som konklusion blev der identificeret 21 bundmalinger og et tilsvarende antal hæftegrundere, grundere og relaterede produkter til brug på private lystbåde.

2.5.2 Tilgængelighed af biocidfrie malinger på det danske marked

Anvendelsen og forbrugernes accept af biocidfrie malinger er stadig i sin vorden ifølge kommunikation med flere brugerorganisationer. Ifølge oplysninger fra interessenter, kræver nogle havne på østkysten i Sverige dokumentation for, at indkommende både ikke er blevet behandlet med biocidholdige malinger som følge af reguleringen i svensk lovgivning. I danske havne (ved havet) er der ingen krav om brug af bestemte typer maling, f.eks. brug af biocidfri maling (Dansk Sejlunion, 2023; FLID, 2023; Øverup, 2023).

Interessenternes opfattelse af lav accept og brug af biocidfrie produkter afspejles i antallet af forskellige produkter, der er tilgængelige hos danske detailhandlere.

Udbuddet hos i alt 24 danske forhandlere af sejl- og bådudstyr blev screenet for at få en indikation af, hvilke biocidfrie malinger der er almindeligt tilgængelige for danske forbrugere. De 24 forhandlere omfattede 14 fysiske butikker i Danmark, som også havde en webshop på deres hjemmeside (11 specialforhandlere og tre mere generelle forhandlere af gør-det-selv-produkter). Derudover blev 10 specialiserede sejladsforhandlere, der udelukkende eller primært opererer via webshops, gennemgået.

Af de 24 gennemgåede forhandlere tilbød 17 biocidfri bundmaling(er). Otte ud af disse 17 tilbød kun én type biocidfri maling. Ni ud af de 17 forhandlere, der tilbød biocidfrie produkter, tilbød to til fire typer biocidfrie malinger.

Ifølge kommunikation med flere interessenter er markedet for bundmaling (biocidholdig og biocidfri) i Danmark domineret af nogle få producenter. Produkter fra de få producenter var også de mest almindeligt forekommende mærker i gennemgangen af forhandlerne. Nogle få forhandlere tilbyder også andre produkter fra andre mærker/producenter end de mest almindelige. I princippet kan danske forbrugere også importere maling fra andre europæiske lande og lande uden for EU. Ifølge oplysninger fra flere interessenter synes dette dog ikke at være almindelig praksis blandt bådejere.

2.5.3 Overgang til biocidfrie bundmalinger

Valget af bundmalingssystem afhænger normalt af den eksisterende behandling, da de forskellige malingstyper ikke nødvendigvis er kompatible med hinanden. I visse tilfælde kan bådejeren ønske at fjerne den eksisterende bundmaling helt og anvende et nyt system, f.eks. hvis typen af det eksisterende system ikke er kendt.

Mange bådejere foretrækker at bruge den samme bundmaling som året før, da det er den nemmeste og mindst tidskrævende måde at forberede skroget til den kommende sæson på (Dansk Sejlunion, 2023; Hansen, 2022).

Påføring af et nyt malingsprodukt kræver, at man overvejer, om det nye produkt er kompatibelt med det eksisterende overfladebehandlingssystem. I nogle tilfælde vil en behandling med en konverteringsgrunder efter slibning være tilstrækkelig, før man påfører den biocidfrie maling (f.eks. når man skifter fra biocidholdige hårde malinger til biocidfrie hårde malinger). I andre tilfælde er det nødvendigt med en fuld slibning, før et nyt malingssystem kan bruges, f.eks. når den gamle bundmaling er i dårlig stand, eller der tidligere er brugt en selv-eroderende/selvpolerende maling (Hansen, 2022).

Blandt de biocidfrie bundmalinger ser silikonebaserede foul-release malinger ud til at være det mest fremtrædende alternativ til biocidholdige bundmalinger. Kemien i silikonebaserede malinger er specifikt udviklet som biocidfri bundmaling (i modsætning til hårde malinger og selvpolerende malinger er silikonebaserede foul-release malinger uden PT21-biocider). Da kemien i de silikonebaserede bundmalinger adskiller sig betydeligt fra andre malinger, kræves der en særlig behandling af skroget.

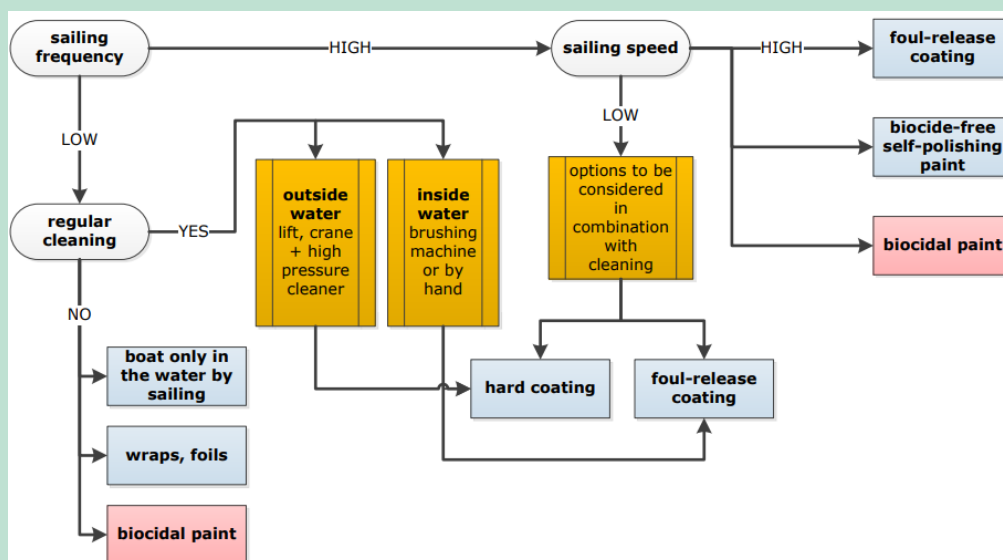
Anvendelsen af en silikonebaseret maling vil i starten medføre øgede omkostninger, da der også kræves en malingsspecifik grunder (eller forseglingslag) og hæftegrunder (FLID, 2023; Hansen, 2022). Under gunstige brugsforhold kan en biocidfri, foul-release coating holde i to år, hvilket sparer omkostningerne til en sæsonbehandling hvert andet år. Der findes dog også konventionelle, biocidholdige produkter med samme fordel (FLID, 2023). Malingsproducenten Hempel oplyser, at vedligeholdelsesomkostningerne ved brug af en foul-release coating vil ligge over vedligeholdelsesomkostningerne ved brug af et konventionelt, biocidholdigt produkt i de første to år, vil ligge på samme niveau i det tredje år og ligge under i de efterfølgende år (Hempel, 2023).

Skiftet fra at bruge en biocidholdig maling til at bruge en biocidfri maling anses primært for at være motiveret af bådejernes miljøbevidsthed. De vigtigste årsager til valg af produkt, som brugerne nævner, er dog pris, brugervenlighed og effektivitet. Sidstnævnte parameter diskuteres ofte blandt bådejere, når bådene tages op i slutningen af sæsonen, og forskelle i begroning bliver tydelige (FLID, 2023).

2.6 Brugsscenarier for bundmaling

Bådejere har forskellige bådtyper og forskellige måder at bruge bådene på, hvilket giver forskellige begroningsforhold. Begroningshindrende systemer er normalt rettet mod et bestemt brugsscenarie, og et produkts effektivitet afhænger af forholdene i et givet brugsscenarie.

Graden af begroning påvirkes af miljøfaktorer som vandets saltindhold, temperatur, næringsstoffer og lyseksposering (Højenvang, 2002; Wezenbeek et al., 2018). Generelt gælder det, at jo varmere og saltholdigt vandet er, og jo mere lys der er, desto mere begroning vil der opstå. Afgørende for valget af produkt er brugsbetingelserne, dvs. bådens brugsfrekvens, den typiske sejladshastighed, typiske sejldistancer og rengøringsmetoder. Baseret på disse faktorer er et beslutningstræ for bådejere præsenteret i Wezenbeek et al. (2018) og vist i FIGUR 2-4 nedenfor.



FIGUR 2-4 Beslutningstræ for bådejere, tilpasset fra Wezenbeek et al., (2018). Det ses at sejlhyppigheden ('sailing frequency'), regelmæssig rengøring ('regular cleaning') og sejlhastigheden ('sailing speed') er afgørende faktorer i bestemmelsen af egnede systemer. Bemærk, at figuren omfatter både biocidholdige (rød bokse) og biocidfrie (lyseblå bokse) systemer.

Typen af skrogmateriale kan påvirke valget af bundmaling, men det ser ud til kun at være relevant for biocidholdige malinger, da visse biocidholdige ingredienser (f.eks. kobber) ikke er kompatible med aluminiumsskrog (FLID, 2023).

På grund af forskellene i begreningshindrende virkemåde og forskelle i produktkemien kan brugsscenarier ikke defineres på samme måde for biocidholdige og biocidfrie malinger.

Silikonebaserede foul-release malinger (altid biocidfri) er velegnede til alle bådtyper (f.eks. tursejls og kapsejls), alle substrater (undtagen træ) og alle typer vand (Hempel, 2023).

Biocidfrie selvpolerende malinger kan principielt også bruges til alle bådtyper, men for både, der ofte sejler med høj hastighed, kan malingen hurtigt blive 'opbrugt', hvis den selvpolerende rate ikke er tilpasset sejlads med høj hastighed. Derfor bør selvpolerende maling kun bruges til højhastighedsbåde, hvis den selvpolerende maling påføres i flere lag, og/eller hvis malingen nedbrydes med en (lav) hastighed, der er tilpasset højhastighedsbåde.

Biocidfrie hårde malinger kan principielt også bruges til alle typer både. Men da de ikke har nogen egentlig begreningshindrende mekanisme, kan de primært være velegnede til både, der bruges ofte og/eller ved høj hastighed, for at "sejle" begreningen væk. Derudover bør bådens bruger(e) have et rengøringsskema på plads, herunder let adgang til havnefaciliteter, der gør det muligt at rengøre skroget i eller uden for vandet.

Baseret på ovenstående er det ikke muligt at foretage en klar tildeling af biocidfrie produkttyper til specifikke anvendelses-/miljøparametre. Udvalgelsen af produkter, der er relevante for risikovurderingen, baseres derfor (blandt andet) på udvælgelse af forskellige produkttyper og ikke på repræsentationen af forskellige brugsscenarier.

2.7 Problematiske stoffer i biocidfrie malinger

Definitionen af et "problematisk stof" (på engelsk: 'Substance of Concern', SoC) er givet i Biocidforordningen (BPR) (forordning (EU) nr. 528/2012):

„»problematisk stof«: ethvert andet stof end aktivstoffer, med en iboende effekt som umiddelbart eller på længere sigt kan forårsage skadevirkninger for mennesker, især sårbare grupper, dyr eller miljøet, og som er til stede eller dannes i et biocidholdigt produkt i tilstrækkelige koncentrationer til at udgøre en risiko for sådanne virkninger.

Et sådant stof vil normalt, medmindre der er andre grunde til bekymring, være:

et stof, der er klassificeret som farligt, eller som opfylder kriterierne for klassificering som farligt, i henhold til direktiv 67/548/EØF, og som er til stede i det biocidholdige produkt i en koncentration, der medfører, at produktet betragtes som farligt i henhold til artikel 5, 6 og 7 i direktiv 1999/45/EF, eller

et stof, der er klassificeret som farligt, eller som opfylder kriterierne for klassificering som farligt, i henhold til forordning (EF) nr. 1272/2008, og som er til stede i det biocidholdige produkt i en koncentration, der medfører, at produktet betragtes som farligt i nævnte forordnings forstand

et stof, der opfylder kriterierne for klassificering som en persistent organisk miljøgift (POP) i henhold til forordning (EF) nr. 850/2004, eller som opfylder kriterierne for klassificering som persistent, bioakkumulerende og toksisk (PBT) eller meget persistent og meget bioakkumulerende (vPvB) i henhold til bilag XIII i forordning (EF) nr. 1907/2006"

Definitionen henviser til flere EU-love, der beskæftiger sig med klassificering og regulering af kemikalier.

De to førstnævnte love, direktiv 67/548/EØF og direktiv 1999/45/EF, regulerede begge klassificering, mærkning og emballering (CLP) af kemikalier og blev ophævet i 2008 af CLP-forordningen (1272/2008), der er nævnt i det andet punkt.

Det sidste punkt henviser til persistente, organiske miljøgifter (POP) som reguleret af forordning (EF) nr. 850/2004, ophævet af forordning (EU) 2019/1021 om persistente, organiske miljøgifter. Derudover falder et stof, der er klassificeret som persistent, bioakkumulerende og giftigt (PBT) eller meget persistent og meget bioakkumulerende (vPvB) i henhold til REACH-forordningen (EF) nr. 1907/2006, også ind under definitionen af et "problematisk stof". Her skal det bemærkes, at fra 20.04.2023 er identifikationen af et stof som PBT eller vPvB reguleret under CLP-forordningen (ECHA, 2023b). REACH bilag XIII indeholder dog stadig kriterierne for identifikation af et stof som PBT eller vPvB.

CLP-forordningen klassificerer et stof (eller en blanding) som "farligt", hvis det opfylder kriterierne i bilag I, del 2 til 5. Bilaget indeholder kriterier for hver fareklasse, som stoffer (eller blandingen) skal klassificeres som. I tilfælde af farer for mennesker og miljø angiver bilaget også koncentrationsgrænser for de farlige stoffer, over hvilke en blanding, der indeholder det farlige stof, skal klassificeres som farlig (f.eks. hvis der opløses et kræftfremkaldende stof med en koncentration på 25% i ethanol, resulterer det i at opløsningen klassificeres som kræftfremkaldende, selvom ethanol i sig selv ikke er klassificeret som kræftfremkaldende).

Alle relevante fareklasser samt tilsvarende H-sætninger og koncentrationsgrænser er præsenteret i Tabel 0-1 and Tabel 0-2 i Bilag 1. Det skal bemærkes, at de nævnte koncentrationsgrænser er de laveste baseret på alle underkategorier for hver fareklasse. Den nøjagtige koncentrationsgrænse og den deraf følgende fareklassificering afhænger af de forskellige stoffer, deres koncentrationer samt andre faktorer, og derfor skal grænserne her kun ses som vejledende værdier.

Alle stoffer fra produkternes SDS blev listet i et excel ark sammen med deres CAS-nummer samt selvklassificering som præsenteret i SDS'et. For at kunne sammenligne dem med ovenstående definition af "problematisk stof" blev de harmoniserede klassificeringer under CLP-forordningen identificeret og indsat i listen. Derudover blev stoffernes POP-, PBT- og vPvB-egenskaber undersøgt og uddraget, såvel som optagelsen af et stof som et aktivt stof under BPR.

I forbindelse med dette projekt prioriteres følgende fareklasser for at være de mest relevante:

- Mutagenicitet

- Kræftfremkaldende egenskaber
- Reproduktionstoksicitet
- Specifik målorgantoksicitet – gentagen eksponering
- Sensibilisering af luftveje eller hud
- Aspirationsfare
- Farlig for vandmiljøet

Disse fareklasser blev udvalgt i samarbejde med Miljøstyrelsen til prioritering af stoffer til farevurderingen. Baseret på erfaringer med risikovurderinger fra andre kortlægninger af forbrugerprodukter, omfatter disse fareklasser typisk de mest kritiske effekter og fører derfor til konservative risikovurderinger.

Derudover blev PBT-, vPvB- og POP-egenskaber overvejet samt om et stof er listet som aktivstof under BPR. Den følgende TABEL 2-2 opsummerer resultaterne.

TABEL 2-2: Problematiske identificerede stoffer i produkternes sikkerhedsdatabase, deres harmoniserede klassificering, PBT, vPvB egenskaber og notering som et aktivstof under BPR.

Stoffets navn (antal gange fundet i produkter)	CAS-nummer	H-sætninger	PBT, vPvB, POP	Typisk koncentrationsinterval [%] (overskridelse af CLP-grænse?)	Funktion (hvis kendt), yderligere bemærkninger
solvent naphtha (petroleum) (15)	64742-95-6	H340 (Muta. 1B) H350 (Carc. 1B) H304 (Asp. Tox. 1) Note P ¹		10-50 (ja)	opløsningsmiddel
4-methylpentan-2-one (4)	108-10-1	H315 (Carc. 2)		1-15 (ja)	opløsningsmiddel
Silanamin, 1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)-, hydrolyse produkter med silika (1)	68909-20-6			≥3 - ≤4,6 (nej)	thixotrop (modificerer malingens rheologiske egenskaber). Stofferne er også et godkendt biocid under BPR som PT18 (Insekticider, acaricider og produkter til bekæmpelse af andre leddyr). ²
Titandioxid (11)	13463-67-7	H351 (Carc. 2, Indånding) Note W ⁷ Bemærkning 10 ⁸ Note V ⁹		5-25 (ja)	hvidt pigment
Bisphenol A epichlorohydrin polymer (5)	25068-38-6	H411 (Aquatic Chronic 2) H317 (Skin Sens. 1)		10-75 (ja)	bindemiddel
Ethylbenzen (16)	100-41-4	H373 (STOT RE 2, hearing organs) H304 (Asp. Tox. 1)		1-10 (nej)	opløsningsmiddel

Stoffets navn (antal gange fundet i produkter)	CAS-nummer	H-sætninger	PBT, vPvB, POP	Typisk koncentrationsinterval [%] (overskridelse af CLP-grænse?)	Funktion (hvis kendt), yderligere bemærkninger
Toluen (7)	108-88-3	H361d*** (Repr. 2) H373** (STOT RE 2*) H304 (Asp. Tox. 1)		≤0,3 (nej)	opløsningsmiddel
3,6-diazaoctanethylenediamin (1)	112-24-3	H412 (Aquatic Chronic 3) H317 (Skin Sens. 1)		<1 (nej)	
Styren (2)	100-42-5	H361d (Repr. 2) H372 (STOT RE 1, hearing organs) Note D ⁶		≤0,3 (nej) 30-40 (ja)	
Hydroquinon (1)	123-31-9	H341 (Muta. 2) H351 (Carc. 2) H317 (Skin Sens. 1) H400 (Aquatic Acute 1)		0,01-0,1 (nej)	
4,4'-isopropylidenediphenol (1)	80-05-7	H360F (Repr. 1B) H317 (Skin Sens. 1)		≤0,024 (nej)	
Salicylsyre (1)	69-72-7	H361dF (Repr. 2)		≤0,3 (nej)	
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) (9)	556-67-2	H361f*** (Repr. 2) H410 (Aquatic Chronic 1)	PBT, vPvB, ³	≤0,1-0,3 (nej)	
Decamethylcyclopentasiloxan (D5) (2)	541-02-6		vPvB, ³	≤0,3 (nej)	
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6) (1)	540-97-6		vPvB, ³	≤1,0 (nej)	

Stoffets navn (antal gange fundet i produkter)	CAS-nummer	H-sætninger	PBT, vPvB, POP	Typisk koncentrationsinterval [%] (overskridelse af CLP-grænse?)	Funktion (hvis kendt), yderligere bemærkninger
Kulbrinter, C14-C19, Isoalkaner, cykliske, <2% aromatiske (1)	64742-46-7	H350 (Carc. 1B) Note N ⁴		≥1,0 - ≤5,0 (ja)	opløsningsmiddel
Kulbrinter, C11-C12, isoalkaner, <2% aromatiske (1)	64741-65-7	H340 (Muta. 1B) H350 (Carc. 1B) H304 (Asp. Tox. 1) Note P ¹		≥1,0 - ≤5,0 (ja)	opløsningsmiddel
Zink oxid (1)	1314-13-2	H400 (Aquatic Acute 1) H410 (Aquatic Chronic 1)		25-50 (ja)	Opløsning af selvpolerende maling, pigment
Butanonoxim (1)	96-29-7	H350 (Carc. 1B) H373 (STOT RE 2, blodsystemet) H317 (Skin Sens. 1)		<0,3 (ja)	Biprodukt af selvkatalytisk silan, oxim crosslinkere
Alkaner, C14-17, chloro (MCCP) (1) ³	85535-85-9	H400 (Aquatic Acute 1) H410 (Aquatic Chronic 1)	PBT, vPvB	2,5-10 (nej)	blødgøringsmiddel
3-aminopropyldiethylamin (1)	104-78-9	H317 (Skin Sens. 1)		≤0,3 (ja)	
Trizink bis(orthophosphat) (1)	7779-90-0	H400 (Aquatic Acute 1) H410 (Aquatic Chronic 1)		≤2,5 (nej)	
Ethylenediamin (2)	107-15-3	H334 (Resp. Sens. 1) H317 (Skin Sens. 1)		≤0,3-≤ 1(ja)	
Solvent naphtha (petroleum), medium aliph. (1)	64742-88-7	H372 (STOT RE 1, centralnervesystemet) H304 (Asp. Tox. 1)		≤5 (nej)	opløsningsmiddel

Stoffets navn (antal gange fundet i produkter)	CAS-nummer	H-sætninger	PBT, vPvB, POP	Typisk koncentrationsinterval [%] (overskridelse af CLP-grænse?)	Funktion (hvis kendt), yderligere bemærkninger
Naphtha (petroleum), tungt hydrobehandlet (1)	64742-48-9	H340 (Muta. 1B) H350 (Carc. 1B) H304 (Asp. Tox. 1) Note P ¹		<10 (ja)	opløsningsmiddel
N-butyl methacrylat (1)	97-88-1	H317 (Skin Sens. 1) Note D ⁶		≤0,3 (ja)	
Formaldehyd, oligomeriske reaktionsprodukter med 1-kloro-2,3-epoxypropan og fenol (1)	9003-36-5			2,5 – 10 (nej)	
Pyrithione zink (1)	13463-41-7	H360D (Repr. 1B) H372 (STOT RE 1) H400 (Aquatic Acute 1) H410 (Aquatic Chronic 1)			
Epoxy resin (MW ≤ 700) (3)	1675-54-3	H317 (Skin Sens. 1)		≥10 - ≤50 (ja)	
Distillater (petroleum), let hydrobehandlet (3)	64742-47-8	H304 (Asp. Tox. 1)		≤0,1 (nej)	
Methyl methacrylat (1)	80-62-6	H317 (Skin Sens. 1)		≤0,3 (ja)	
Kolofonium (1)	8050-09-7	H317 (Skin Sens. 1)		10-25 (ja)	Filler/polymer

¹ Note P: Den harmoniserede klassificering som kræftfremkaldende eller mutagen anvendes, medmindre det kan påvises, at stoffet indeholder mindre end 0,1 vægtprocent benzen (EINECS-nr. 200-753-7). I så fald udføres der også en klassificering i overensstemmelse med afsnit II i denne forordning for disse fareklasser. Klassificeres stoffet ikke som kræftfremkaldende eller mutagen, anvendes som minimum sikkerhedssætningerne (P102)-P260-P262-P301 + P310-P331.

² For yderligere oplysninger om stoffet, og hvordan det behandles i denne undersøgelse, henvises til teksten under tabellen.

³ For D4, D5 og D6 er et forslag om at opføre stofferne som POP-stoffer under Stockholm-konventionen under udarbejdelse. For MCCP er en begrænsning under REACH, der begrænser tilstedeværelsen af MCCP til ≤ 0,1% w/w i blandinger, under forberedelse.

- ⁴ Note N: Den harmoniserede klassificering som kræftfremkaldende anvendes, medmindre hele raffineringsforløbet kendes, og det kan påvises, at stoffet, hvoraf det er fremstillet, ikke er kræftfremkaldende. I så fald udføres der også en klassificering i overensstemmelse med afsnit II i denne forordning for denne fareklasse.
- ⁶ Note D: Visse stoffer, som har tilbøjelighed til spontan polymerisation eller nedbrydning, markedsføres almindeligvis i stabiliseret form. I denne form er de opført i del 3. I tilfælde, hvor disse stoffer markedsføres i ustabiliseret form, skal leverandøren angive stoffets navn på etiketten efterfulgt af angivelsen »ikke stabiliseret«.
- ⁷ Note W: Dette stofs carcinogenicitetsfare er observeret i forbindelse med indåndingen af respirabelt støv i mængder, der resulterer i, at de normale mekanismer for fjernelse af partikler i lungerne svækkes betydeligt. Denne note har til formål at beskrive stoffets særlige toksicitet. Den skal ikke betragtes om et kriterium for klassificering i henhold til denne forordning.
- ⁸ Bemærkning 10: Klassificeringen som carcinogen ved indånding gælder kun for blandinger i pulverform med et indhold på 1 % eller mere af titandioxid, der antager form som eller indgår i partikler, med en aerodynamisk diameter på $\leq 10 \mu\text{m}$.
- ⁹ Note V: Hvis stoffet skal bringes i omsætning som fibre (med en diameter på $< 3 \mu\text{m}$, en længde på $> 5 \mu\text{m}$ og et højde/bredde-forhold på $\geq 3:1$), eller som partikler af stoffet, der opfylder Verdenssundhedsorganisationens kriterier for fibre, eller som partikler med ændret overfladekemi, skal deres farlige egenskaber evalueres i henhold til afsnit II i denne forordning med henblik på at vurdere, om der skal anvendes en højere kategori (Carc. 1B eller 1A) og/eller supplerende eksponeringsveje (oral eller dermal).

I alt blev 28 individuelle stoffer identificeret som potentielt farlige inden for rammerne af dette projekt, hvilket svarer til ca. 50% af alle identificerede stoffer. De mest almindelige er opløsningsmidler som let naphtha, toluen og ethylbenzen. Let naphtha og toluen falder ind under kategorien CMR-stoffer, og da de typisk anvendes i høje koncentrationer og fordampes under og efter påføring, er der stor risiko for eksponering for disse stoffer.

Der blev identificeret et biocid af produkttypen PT18. Silanamin, 1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)-, hydrolyseprodukter med silika (CAS: 68909-20-6) er opført som et godkendt aktivstof under PT18. PT18 omfatter insekticider, acaricider og produkter til bekæmpelse af andre leddyr. For dette stof er det kun tilladt at bruge det mod røde mider i fjerkræ og mod husstøvmider i koncentrationer op til 1,8%. Stoffet må kun anvendes indendørs i boliger og hotelværelser eller i indendørs fjerkræstalder (ECHA, 2023a). Stoffet blev identificeret i et af de undersøgte produkter (en foul-release coating). Producenten af produktet er blevet kontaktet direkte for at få yderligere oplysninger om stoffets tilstedeværelse og potentielle biocidvirkning i produktet. Ifølge producenten tilsættes stoffet som en special fortynder og tilfører styrke til den tørrede malingsfilm. Stoffet udvaskes ikke fra malingsfilmen og har ifølge producenten ikke en biocidvirkning.

Et andet kemikalie, der ofte bruges i maling, er titandioxid, der typisk tilsættes som et hvidt pigment. Det er pt. (maj 2023) opført som Carc. 2 i CLP-forordningen, men EU-Domstolen annullerede den harmoniserede klassificering som Carc. 2 den 23.11.2022 (EUR-Lex, 2022). Denne dom er i øjeblikket ved at blive appelleret, og leverandører af stoffet skal stadig klassificere det som Carc. 2, indtil oplysningen i CLP-forordningen er slettet. Hvis titandioxid bruges i flydende blandinger, kræver det heller ikke en Carc. 2-klassificering, men hvis det indeholder mindst 1% TiO_2 -partikler med en aerodynamisk diameter $\leq 10 \mu\text{m}$, skal det mærkes med det supplerende mærkningselement "*Advarsel! Der kan danne sig farlige respirable dråber, når der sprayes. Undgå indånding af spray eller tåge*" (EUH211) (ECHA, 2023a). Da maling er tilgængelig i flydende form, når den påføres, behøver ingen af produkterne at blive mærket som Carc. 2, selv om de indeholder titandioxid.

Mange malinger indeholder stoffer, der er farlige for vandmiljøet, såsom zinkforbindelser, mellemkædede chlorparaffiner (MCCP) og polymerer såsom bisphenol A-epichlorhydrinpolymerer, ofte i koncentrationer over 25%, hvilket ville føre til, at blandingen bliver klassificeret som miljøfarlig.

Der blev også identificeret fire PBT/vPvB-stoffer, hvoraf tre tilhører gruppen af cykliske siloxaner, som alle er til stede i koncentrationer under 1%. Det fjerde stof er MCCP, som typisk bruges som blødgører og tilsættes i koncentrationer på op til 10%.

POP-stoffer blev ikke identificeret i nogen af de vurderede malinger.

Sammenfattende kan det siges, at selvom de biocidfrie bundmalinger ikke indeholder antifouling biocider (PT21), indeholder de stadig andre farlige stoffer, hvoraf mange er CMR-stoffer. Dette er især opløsningsmidler, som er til stede i høje koncentrationer og typisk fordampes under eller efter påføring. Biocider af andre PT-kategorier kan også være til stede.

2.8 Konklusion om biocidfrie bundmalinger som alternativer til biocidholdige bundmalinger

Formålet med kortlægningen af biocidfrie bundmalinger var at afklare, om der findes funktionelle, biocidfrie alternativer til biocidholdige bundmalinger.

Gennemgangen af forskellige biocidfrie malingstyper viste, at der findes bundmaling uden biocider, og at nogle af typerne også har begroingshindrende mekanismer (f.eks. foul-release/non-stick coatings, selvpolerende malinger).

Der er identificeret et begrænset antal feltforsøg med biocidfrie malinger. Ifølge oplysninger fra litteratur og interessenter er det en udfordring at udføre effektivitetstest af bundmaling, og resultaterne afhænger ikke kun af det anvendte produkt, men også af miljø- og brugsforhold. Selvom laboratorietest af forskellige bundmalinger ofte viser lovende resultater, f.eks. i tilfældet af biocidfrie foul-release coatings (Sfameni et al., 2022), viser feltstudier under virkelige forhold, hvor komplekst det er at vurdere effektiviteten af bundmalinger. Derfor er der en betydelig variation i testresultaterne, og der kan ikke drages generelle konklusioner om effektiviteten af biocidholdige vs. biocidfrie eller mellem forskellige biocidfrie produkter.

Flere interessenter beskriver, at biocidfrie produkter ikke kan bruges som en en-til-en erstatning for biocidholdige bundmalinger. Tilpasset brug og mekaniske rengøringsmønstre kan fungere som værdifulde supplerende værktøjer til at forbedre effekten af biocidfri bundmaling mod begroning. Interessenterne anerkender, at markedet for biocidfri bundmaling er under stærk udvikling med nye produkter hvert år.

Gennemgangen af tilgængelige sikkerhedsdatablade viser, at biocidfrie bundmalinger indeholder farlige stoffer, herunder mange CMR-stoffer såsom visse opløsningsmidler, hvilket dog er almindeligt for malinger, uanset om de er biocidfrie eller ej.

Samlet set viser kortlægningen, at der findes biocidfrie alternativer på det danske marked. Blandt de biocidfrie bundmalinger ser silikonebaserede foul-release malinger ud til at være de mest fremtrædende alternativer til biocidholdige bundmalinger. Resultaterne af de biocidfrie malingers effektivitet er varierende, og brugen af biocidfrie malinger kan kræve tilpasset brug af lystbåden og/eller tilpassede vedligeholdelsesmønstre for at opnå en tilsvarende funktion som for biocidholdige malinger.

2.9 Udvælgelse af relevante produkter til risikovurderingen

I dette projekt er blev det i aftale med Miljøstyrelsen besluttet at fokusere på produkter og mærker, der generelt er tilgængelige for danske forbrugere via det danske marked, samt produkter og mærker, der kan blive relevante som fremtidige alternativer.

Følgende kriterier er taget i betragtning ved udvælgelsen af produkter

- produkter fra forskellige producenter
- produkter, der repræsenterer forskellige produkttyper
- produkter er tilgængelige fra danske eller europæiske detailhandlere, både fysiske butikker og webshops
- produkter fra forskellige prisklasser
- produkter, der indeholder problematiske stoffer (SoC)

Baseret på kriterierne ovenfor er følgende produkter, som anført i TABEL 2-3 relevante for risikovurderingen. Produkterne omfatter produkter fra fire forskellige producenter med aktivitet i Danmark, produkter fra de tre relevante produkttyper samt nogle topcoat-specifikke hæftegrunder.

TABEL 2-3 Produkter, der er relevante for risikovurdering.

Produkt ID	Produkt type	Priseksempel (EUR/L)	Problematiske stoffer (SDS)
38F	Foul-release	150	ja
39T	Hæftegrunder	125	Begrænset data
40S	Selvpolerende	43	ja
02S	Selvpolerende	39	ja
07H	Hård (tynd film)	67	ja
01H	Hård	48	ja
03F	Foul-release	100	ja
04T	Hæftegrunder	52	ja
31H	Hård	46	ja
28F	Foul-release	Ingen data	Ingen data
29T	Hæftegrunder	Ingen data	Ingen data
32H	Hård	35	ja
41H	Hård	25	Ja

3. Kemiske analyser af udvalgte produkter

3.1 Udvalgelse af produkter for GC-MS screening

Formålet med de kemiske analyser er at indhente yderligere data til brug for eksponeringsvurderingen i forbindelse med vurderingen af forbrugernes sundhed og miljørisiko. Kemisk identifikation af farlige stoffer er derfor relevant for produkter, hvor SDS'er mangler og/eller SDS'er er mindre detaljerede.

I første omgang udføres en gaskromatografi-massespektrometrisk (GC-MS) screening af de relevante produkter for at identificere eventuelle SoC. Afhængigt af produktsammensætningen, det identificerede stofs egenskaber og yderligere analyseparametre kan koncentrationen af de identificerede stoffer bestemmes semikvantitativt i forhold til et internt standardstof.

Potentielt kan GC-MS-screeningen således levere semikvantitative analyseresultater til brug i eksponeringsvurderingen. Semikvantitativt bestemte koncentrationer kan også sammenlignes med koncentrationer af de samme stoffer i tilsvarende produkter (dvs. samme produkttype), for hvilke der findes detaljerede SDS'er. Et højt indhold af komplekse opløsningsmidler (dvs. blandede kulbrinte fraktioner som solvent naphtha, som er et naphtha-baseret opløsningsmiddel) i produkterne kan dog vanskeliggøre identifikation og semikvantificering af stoffer i GC-MS-screeningen.

Resultatet af den indledende GC-MS-screening bidrog til valget af stofspecifikke analyser til kvantificering af specifikke stoffer i produkterne, som blev udført som andet trin i de kemiske analyser (se afsnit 3.3).

Blandt produkterne i TABEL 2-3 blev der derfor udvalgt et begrænset antal produkter til GC-MS-screeningen:

- 40S – Selvpolerende maling
- 38F - Foul-release coating
- 28F - Foul-release coating
- 29T - Hæftegrunder for foul-release

Disse produkter blev valgt ud fra deres potentiale til at blive fremtidige alternativer på det danske marked, og fordi der var begrænset information om den kemiske sammensætning i SDS'erne. Indikationer vedrørende produkternes indhold af komplekse opløsningsmidler blev også overvejet, hvilket gav præference til produkter med lavere indhold af komplekse opløsningsmidler for at øge muligheden for brugbare analyseresultater fra GC-MS-screeningen.

3.2 Resultater og diskussion af GC-MS screening

40S Selvpolerende maling

Følgende stoffer inklusive deres semikvantitative koncentrationer blev fundet i GC-MS-screeningen for malingen 40S. Til sammenligning med oplysningerne om kemiske stoffer i sikkerhedsdatabladet viser TABEL 3-1 de stoffer, der er nævnt i sikkerhedsdatabladet.

TABEL 3-1 Identificerede stoffer i malingen 40S inklusive semikvantitative koncentrationer fra GC-MS screeningen samt stoffer nævnt i SDS. **Lilla** – Stoffer forekommer i både SDS og GC-MS screeningen.

Navn	CAS-nummer	Koncentration (mg/kg)
Stoffer listet i SDS		
Reaktionsmasse af ethylbenzen og xylene	-	130.000-180.000
1-Methoxy-2-Propanol	107-98-2	50.000-100.000
Kulbrinter, C10, aromatiske, <1% naphthalen	1189173-42-9	50.000-100.000
Butan-1-ol	71-36-3	10.000-50.000
Alkaner, C14-17, chloro (52%)	85535-85-9	10.000-50.000
Stoffer identificeret i GC-MS screeningen		
Eddikesyre, butylester	123-86-4	530
Ethylbenzen	100-41-4	56.000
p-xylene	106-42-3	33.000
o-xylene	95-47-6	7.000
Mesitylen	108-67-8	1.500
Benzen, 1,2,3-trimethyl-	526-73-8	960
Benzen, 1,2-diethyl-	135-01-3	450
Benzen, 1-methyl-3-propyl-	1074-43-7	1.700
Benzen, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	934-80-5	6.300
Benzen, 1-methyl-4-propyl-	1074-55-1	620
Benzen, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	1758-88-9	1.600
o-Cymen	527-84-4	1.700
Benzen, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	535-77-3	610
Benzen, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	933-98-2	1.100
Benzen, 1,2,4,5-tetramethyl-	95-93-2	5.900
Benzen, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	2039-89-6	1.100
Benzen, 1-methyl-2-(2-propenyl)-	1587-04-8	1.700

Ud fra GC-MS-screeningsresultaterne kan det ses, at der kun blev identificeret opløsningsmidler, hvilket er forventeligt for malingsprodukter. Opløsningsmidlet fordamper efter påføring og tjener kun til at påføre malingen på den ønskede overflade. To opløsningsmiddelgrupper er også anført i sikkerhedsdatabladet, nemlig reaktionsmassen af ethylbenzen og xylene og de aromatiske C10-kulbrinter. Desuden nævner sikkerhedsdatabladet 1-methoxy-2-proanol, butan-1-ol og C14-17-chlorerede alkaner (MCCP).

Stoffer, der er nævnt i SDS'et og bekræftet at være til stede i malingen via GC-MS, er markeret med lilla i TABEL 3-1. Ethylbenzen og xyleneforbindelserne (p-xylene og o-xylene) stammer fra den nævnte reaktionsmasse, mens de identificerede alkylerede benzenforbindelser falder ind under de C10-aromatiske kulbrinter fra SDS'et. De samlede påviste koncentrationer af ethylbenzen og xylene er 96.000 mg/kg sammenlignet med de 130.000-180.000 mg/kg, der er nævnt i SDS'et. På samme måde er koncentrationen af alkylerede benzenforbindelser (25.240 mg/kg) lavere end koncentrationen i sikkerhedsdatabladet (50.000-100.000 mg/kg). Koncentrationerne af opløsningsmidlerne i GC-MS-screeningen ligger således under de koncentrationsintervaller, der er angivet i SDS. Det bemærkes dog, at GC-MS-screeningen kun giver semikvantitative resultater, og afvigelserne er derfor ikke overraskende, og oplysningerne fra GC-MS-screeningen og SDS betragtes ikke som modstridende.

1-Methoxy-2-proanol og butan-1-ol kunne ikke identificeres via screeningen. Det kunne MCCP heller ikke, men da den samlede koncentration af stofgruppen er relativ lav (10.000-50.000 mg/kg eller 1-5%), kan koncentrationerne af de enkelte forbindelser være for lave til at blive identificeret via GC-MS-screening. Derudover blev eddikesyrebutylester påvist i en lav koncentration på 530 mg/kg i malingen.

Af alle identificerede stoffer er kun ethylbenzen klassificeret med to af de fareklasser (se kapitel 2.6) relevant i dette projekt, nemlig H373 (STOT RE 2, høreorganer) og H304 (Asp. Tox. 1).

38F Foul-release coating

Følgende stoffer inklusive deres semikvantitative koncentrationer blev fundet i GC-MS-screeningen for malingen 38F. TABEL 3-2 viser også de stoffer, der er nævnt i sikkerhedsdatabladet:

TABEL 3-2 Identificerede stoffer i malingen 38F inklusive semikvantitative koncentrationer fra GC-MS screening samt stoffer nævnt i SDS. **Lilla** – Stoffer forekommer i både SDS og GC-MS screeningen.

Navn	CAS-nummer	Koncentration (mg/kg)
Stoffer listet i SDS		
N-Butyl Acetat	123-86-4	30.000-70.000
3-Aminopropyltriethoxysilan	919-30-2	1.000-5.000
Octamethylcyclotetrasiloxan	556-67-2	1.000-3.000
N-(3-(Trimethoxysilyl)Propyl)Ethylendiamin	1760-24-3	1.000-3.000
Stoffer fundet i GC-MS screening		
Eddikesyre, butylester	123-86-4	11.000
2-Pentanon, 4-methyl-, oxim	105-44-2	17.000
Cyclopentasiloxan, decamethyl- (D5)	541-02-6	770
Cyclohexasiloxan, dodecamethyl- (D6)	540-97-6	820
Hexasiloxan, tetradecamethyl- (L6)	107-52-8	50
Cycloheptasiloxan, tetradecamethyl- (D7)	107-50-6	400
Heptasiloxan, hexadecamethyl- (L7)	541-01-5	60
Cyclooctasiloxan, hexadecamethyl- (D8)	556-68-3	250
Heptasiloxan, hexadecamethyl- (L7)	541-01-5	120
Cyclononasiloxan, octadecamethyl- (D9)	556-71-8	180
2,2,4,4,6,6,8,8-Hexamethyl-4,8-diphenylcyclotetrasiloxan	4657-20-9	810
Octasiloxan, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl- (L8)	19095-24-0	210
1,1,1,5,7,7,7-Heptamethyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)tetrasiloxan	38147-00-1	80
Benzamid, N-[2-(cyclopropylmethyl)-4,5-dimethoxyphenyl]-4-methoxy-	998362-07-3	110
Heptasiloxan, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-tetradecamethyl- (L7)	19095-23-9	60

38F er en foul-release coating på silikonebasis. I SDS'et er opløsningsmidlet n-butylacetat angivet med en koncentration på 30.000-70.000 mg/kg, og dets tilstedeværelse blev bekræftet via GC-MS-screeningen med en lavere koncentration på 11.000 mg/kg (markeret med lilla). De tre andre nævnte stoffer blev ikke identificeret under screeningen.

Derudover blev biproduktet 4-methylpentan-2-on-oxim fundet i malingen i en koncentration på 17.000 mg/kg (1,7%). Stoffet har vist sig at have en "mildere" toksikologisk profil sammenlignet med 2-butanon-oxim (C4-oxim), som også er et crosslinking biprodukt. Crosslinkere med biproduktet 2-butanon-oxim kan derfor erstattes med crosslinkere med andre ("større") biprodukter, f.eks. 2-pentanon-oxim (C5-oxim) eller 4-methylpentan-2-on-oxim (C6-oxim) (Olsen et al. 2019). Stoffet 4-methylpentan-2-on-oxim har hud- og øjenirriterende egenskaber i henhold til selvklassificeringen (harmoniseret klassificering ikke tilgængelig),⁵ men kvalificerer sig ikke som en problematisk stof i nærværende projekt (sammenlign afsnit 2.6).

Flere lineære og cykliske siloxaner fra fem (L5 og D5) til ni silikoneatomer (D9) blev identificeret, dog med koncentrationer under 1.000 mg/kg. Fra denne stofgruppe er D5 (CAS nr. 541-02-6) og D6 (CAS nr. 540-97-6) 'substances of very high concern' (SVHC) og klassificeret som vPvB. Da D5 og D6 kunne identificeres, og D4 er nævnt i sikkerhedsdatabladet, kan det antages, at D4 også er til stede i malingen, hvilket skal undersøges via kvantitative analyser. Malingen er silikonebaseret, og koncentrationerne af de identificerede silikoneforbindelser er ret lave, det er derfor sandsynligt, at de ikke er bevidst tilsat produktet, men er til stede som urenheder.

28F Foul-release coating

Følgende stoffer, inklusive deres semikvantitative koncentrationer vist i TABEL 3-3 blev fundet i GC-MS-screeningen for malingen 28F:

⁵ <https://echa.europa.eu/da/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/36496> (Tilgået 05-09-2023)

TABEL 3-3 Identificerede stoffer i malingen 28F inklusive semikvantitative koncentrationer fra GC-MS screening samt stoffer nævnt i SDS. **Lilla** – Stoffer forekommer i både SDS og GC-MS screening.

Navn	CAS-nummer	Koncentration (mg/kg)
Stoffer listet i SDS		
Kulbrinter, C9, aromatiske (<0.1% cumen)	128601-23-0	200.000-250.000
2-Pentanon, O,O',O''-(ethenylsilylidyne)trioxim	58190-62-8	100.000
Octamethylcyclotetrasiloxan	556-67-2	1.000
Titandioxid	13463-67-7	100.000
Solvent naphtha (råolie), let aromatisk	64742-95-6	200.000-250.000
Stoffer fundet i GC-MS screening		
2-Hexanon oxim	5577-48-0	19.000
p-Xylen	106-42-3	560
Benzen, propyl-	103-65-1	2.600
Benzen, 1-ethyl-2-methyl-	611-14-3	25.000
Benzen, 1-ethyl-4-methyl-	622-96-8	7.300
Benzen, 1,2,3-trimethyl-	526-73-8	16.300
Benzen, 1,2,4-trimethyl-	95-63-6	60.000
Benzen, (2-methylpropyl)-	538-93-2	760
p-Cymen	99-87-6	630
Benzen, cyclopropyl-	873-49-4	1.900
Benzen, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	1758-88-9	360
Cyclohexasiloxan, dodecamethyl- (D6)	540-97-6	260
Cycloheptasiloxan, tetradecamethyl- (D7)	107-50-6	340
Cyclooctasiloxan, hexadecamethyl- (D8)	556-68-3	280
Cyclononasiloxan, octadecamethyl- (D9)	556-71-8	360

28F er en foul-release coating på silikonebasis. Ligesom for de andre maling er hovedkomponenterne i 28F opløsningsmidler, der hovedsageligt består af methylerede og/eller ethylerede benzener (xylen, cymen og andre). Dette er i overensstemmelse med oplysningerne fra sikkerhedsdatabladet, hvor både aromatiske C9-kulbrinter og solvent naphtha er anført i koncentrationer over 200.000 mg/kg (>20%). Begge disse opløsningsmiddelblandinger består hovedsageligt af methylerede og/eller ethylerede benzener.

2-Hexanon-oxim er blevet identificeret i produktet i en koncentration på 19.000 mg/kg (1,9%). Dette C6-oxim er sandsynligvis et biprodukt fra en silan-crosslinker (jf. diskussionen om oximer i det foregående afsnit) i malingen. Ingen oplysninger om klassificering, sundheds- eller miljøegenskaber er tilgængelige fra ECHA-databasen for dette stof⁶. Baseret på strukturen kan 2-hexanon-oxim antages at have lignende egenskaber som C6-oximen 4-methylpentan-2-on-oxim.

SDS'et viser 2-pentanon, O,O',O''-(ethenylsilylidyne)trioxim, som er et stof, der bruges som crosslinker i maling. Under en crosslinking-reaktion kan oximgruppen frigøres, hvilket resulterer i dannelsen af 2-pentanon-oxim som afgangsgruppe. Imidlertid er 2-pentanon-oxim ikke blevet påvist i analysen, i stedet blev 2-hexanon-oxim påvist. Baseret på analysemetoden er det ikke muligt at afgøre, om der er tale om en stofidentifikationsfejl (dvs. den påviste 2-hexanon-oxim skulle have været identificeret som 2-pentanon-oxim), eller om der blev anvendt en anden crosslinker, som resulterede i den faktiske frigivelse af 2-pentanon-oxim.

Derudover blev der fundet flere cykliske siloxaner såsom D6, D7, D8 og D9 svarende til maling 38F (se afsnittet ovenfor), hvilket indikerer, at malingen har en silikonebasis. På grund af deres lave koncentrationer er det usandsynligt, at de er bevidst tilsat, men de er sandsynligvis til stede som en urenhed. D4 er opført som indholdsstof på SDS'et, men blev ikke identificeret i GC-MS-screeningen. Alligevel kan det antages, at D4 også er til stede i malingen, hvilket skal undersøges via kvantitative analyser.

Af de identificerede stoffer er D6 en SVHC på grund af sine vPvB-egenskaber. Derudover er de tre opløsningsmidler propylbenzen (CAS 103-65-1), 1,2,4-trimethylbenzen (CAS 95-63-6) og p-cymen (CAS 99-87-6) alle klassificeret som akvatisk kronisk 2.

⁶ <https://echa.europa.eu/da/substance-information/-/substanceinfo/100.024.504> (Tilgået 05-09-2023)

Titandioxid er anført i SDS, men er ikke påvist i GC-MS-screeningen, da analysemetoden ikke er egnet til at påvise uorganiske stoffer.

29T Hæftegrunder

Følgende stoffer inklusive deres semikvantitative koncentrationer vist i TABEL 3-4 blev fundet i GC-MS-screeningen for malingen 29T:

TABEL 3-4 Identificerede stoffer i malingen 29T inklusive semikvantitative koncentrationer fra GC-MS screeningen samt stoffer nævnt i SDS. **Lilla** – Stoffer forekommer i både SDS og GC-MS screeningen.

Navn	CAS-nummer	Koncentration (mg/kg)
Stoffer listet i SDS*		
Reaktionsmasse af ethylbenzen og xylene (del A)	-	200.000-250.000
Titandioxid (del A)	13463-67-7	100.000
Chlorbenzen (del A)	108-90-7	3.000
Octamethylcyclotetrasiloxan (del A)	556-67-2	1.000
Reaktionsmasse af ethylbenzen og xylene (del B)	-	200.000-250.000
2-Pentanon, O,O',O"- (ethenylsilyldyn)trioxim (del B)	58190-62-8	100.000
"N-(3-(trimethoxysilyl)propyl) ethylendiamin (del B)	1760-24-3	30.000
Decamethylcyclopentasiloxan (del B)	541-02-6	3.000
Octamethylcyclotetrasiloxan (del B)	556-67-2	2.500
Stoffer fundet i GC-MS screeningen		
Toluen	108-88-3	460
Octan, 2-methyl-	3221-61-2	230
Benzen, chloro-	108-90-7	320
2-Hexanon oxim	5577-48-0	1.100
Ethylbenzen	100-41-4	25.000
p-Xylen	106-42-3	79.000
Nonan	111-84-2	190
o-Xylen	95-47-6	31.000
Benzen, (1-methylethyl)-	98-82-8	210
Cyclopentasiloxan, decamethyl- (D5)	541-02-6	80
Cyclohexasiloxan, dodecamethyl- (D6)	540-97-6	230
Cycloheptasiloxan, tetradecamethyl- (D7)	107-50-6	270
Cyclooctasiloxan, hexadecamethyl- (D8)	556-68-3	170
Cyclononasiloxan, octadecamethyl- (D9)	556-71-8	300

*29T er et system bestående af del A og del B, og for de stoffer, der er anført under SDS, er det angivet, om de forekommer i del A eller B. GC-MS-screeningen blev udført på den blandede maling, svarende til den måde, en forbruger ville bruge produktet på.

29T er en to-komponent hæftegrunder, der skal bruges i kombination med 28F.

Ligesom 28F og de andre malinger er hovedkomponenterne i 29T opløsningsmidler, men sammensætningen af 29T er forskellig fra 28F. Mens 28F hovedsageligt består af methylerede/ethylerede benzener, indeholder denne maling også alifatiske opløsningsmidler som 2-methyloktan og nonan.

Derudover blev der fundet flere cykliske siloxaner som D5, D6, D7, D8 og D9, der ligner maling 28F og 38F (se afsnittene ovenfor), hvilket indikerer, at produktet har en silikonebase. D4 er opført som en indholdsstof på SDS'et, men blev ikke identificeret i GC-MS-screeningen. På grund af de lave koncentrationer er det usandsynligt, at cyclosiloxanerne er bevidst tilsat.

2-Hexanon-oxim forekommer også i dette produkt, her i en lavere koncentration på 1.100 mg/kg. Dette C6-oxim er sandsynligvis et biprodukt fra en silan-crosslinker (jf. diskussionen om oximer i de foregående afsnit) i hæftegrunderen.

Af de identificerede cyclosiloxaner er D5 og D6 SVHC'er på grund af deres vPvB-egenskaber. Derudover er toluen (CAS nr. 108-88-3) klassificeret som reproduktionstoksisk 2 og aspirationstoksisk ved gentagen eksponering. På samme måde er ethylbenzen (CAS nr. 100-41-4) og cumen (benzen, (1-methylethyl)-; CAS nr. 98-82-8) også begge klassificeret som aspirationstoksiske.

3.3 Udvælgelse af stoffer og produkter til kvantitative analyser

Relevant information, der er udviklet under projektet indtil nu, samt resultaterne fra GC MS-screeningen blev taget i betragtning ved udvælgelsen af stoffer til kvantitative analyser. Mere specifikt blev følgende kriterier brugt til at prioritere stofferne og produkterne til de kvantitative analyser:

- Tilstedeværelse af problematiske stoffer (SoC) i produkterne som ekstraheret fra SDS (excel-produktliste)
- Tilstedeværelse af SoC i høje koncentrationer i produkterne
- Repræsentation af forskellige malingstyper med begroningshindrende virkning (dvs. foul-release coatings og selvpolerende bundmaling)
- Almindelig tilgængelighed af produktet på det danske marked, hvori stofferne forekommer
- GC-MS screeningsresultater fra de fire screenede produkter
- Tilgængelighed af analysemetoder på to analyselaboratorier og analyseomkostninger

I samarbejde med Miljøstyrelsen blev de SoC, der er anført i TABEL 3-5, udvalgt til de kvantitative analyser. Det bemærkes, at der ikke findes analysemetoder for stofgrupper, som f.eks. solvent naphtha. I stedet kan man analysere de enkelte bestanddele af sådanne blandinger, f.eks. alkylerede benzener inden for VOC-analyse og naphthalen inden for PAH-analyse, og summen af de enkelte bestanddele kan så anvendes som udtryk for tilstedeværelsen af blandingerne.

Tre yderligere biocidfrie produkter baseret på tilgængelighed på det danske marked og specifik biocidfri virkningsmåde blev indkøbt til kvantitative analyser. Biocidfrie hårde maling blev ikke inkluderet i analyseprogrammet, fordi disse produkter typisk ikke har nogen begroningshindrende virkning, og deres kemiske sammensætning typisk ikke adskiller sig fra de biocidholdige versioner af produkterne med den undtagelse, at de ikke er tilsat et biocid. Derudover er der omfattende oplysninger om den kemiske sammensætning af de hårde maling tilgængelige fra sikkerhedsdatabladene.

De produkter, der blev udvalgt til kvantitative analyser, var således:

- 40S – Selvpolerende maling
- 38F – Foul-release coating
- 28F – Foul-release coating
- 29T – Hæftegrunder for foul-release coating
- 02S – Selvpolerende maling
- 03F – Foul-release coating
- 04T – Hæftegrunder for foul-release coating

TABEL 3-5 Problematiske stoffer per produkt type.

Stof			Fareegenskaber			Typisk koncen- tration (SDS)	Stof identificeret i produkttype i scree- nede produkter?		
Navn	CAS nr.	EC nr.	Harmoniseret CLP- klassificering H-sæt- ning	Harmoniseret CLP klassificering kat- egorier	PBT/ vPvB	% i produkt	Hæftegrun- der (foul- release)	Foul-re- lease coat- ing	Selvpol- erende ma- ling
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	556-67-2	209-136-7	H361f *** H410	Repr. 2 Aquatic Chronic 1	PBT vPvB	≤0,1-0,3	ja	ja	
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	541-02-6	208-764-9	-		vPvB	≤1,0	ja	ja	
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6)	540-97-6	208-762-8	-		vPvB	≤1,0	ja		
Toluen	108-88-3	203-625-9	H225 H361d *** H304 H336 H373 ** H315	Flam. Liq. 2 Repr. 2 Asp. Tox. 1 STOT SE 3 STOT RE 2 * Skin Irrit. 2		≤0,3	ja	ja	
Kulbrinter, C14-C19, isoalkaner, cykliske, <2% aromatiske	64742-46-7	265-148-2	H350	Carc. 1B Note N ⁴		≥1,0 - ≤5,0	ja		
Ethylbenzen	100-41-4	202-849-4	H225 H332 H304 H373 (høreorganer)	Flam. Liq. 2 Acute Tox. 4 * Asp. Tox. 1 STOT RE 2		≤3 - <20	ja	ja	
Kulbrinter, C11-C12, isoalkaner, <2% aromatiske	64741-65-7	265-067-2	H350 H340 H304	Carc. 1B Muta. 1B Asp. Tox. 1 Note P ¹		≥1,0 - ≤5,0	ja		
Solvent naphtha (petroleum)	64742-95-6	265-199-0	H350 H340 H304	Carc. 1B Muta. 1B Asp. Tox. 1 Note P ¹		≥10 - ≤25			ja
Zinkoxid	1314-13-2	215-222-5	H400 H410	Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1		- ^a			ja
Kolofonium	8050-09-7	232-475-7	H317	Skin Sens. 1		10-25			ja
Alkaner, C14-17, chloro (MCCP)	85535-85-9	287-477-0	H362 H400 H410	Lact. Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	PBT vPvB	1-5			ja

¹ Note P: Den harmoniserede klassificering som kræftfremkaldende eller mutagen anvendes, medmindre det kan påvises, at stoffet indeholder mindre end 0,1 vægtprocent benzen (EINECS-nr. 200-753-7). I så fald udføres der også en klassificering i overensstemmelse med afsnit II i denne forordning for disse fareklasser. Klassificeres stoffet ikke som kræftfremkaldende eller mutagen, anvendes som minimum sikkerhedssætningerne (P102-)P260-P262-P301 + P310-P331.

⁴ Note N: Den harmoniserede klassificering som kræftfremkaldende anvendes, medmindre hele raffineringsforløbet kendes, og det kan påvises, at stoffet, hvoraf det er fremstillet, ikke er kræftfremkaldende. I så fald udføres der også en klassificering i overensstemmelse med afsnit II i denne forordning for denne fareklasse.

^a Information ikke tilgængelig fra de valgte produkters SDS.

3.4 Resultater og diskussion af de kvantitative analyser

De kvantitative analyser blev udført for i alt syv biocidfrie bundmalinger. For hvert produkt blev koncentrationerne målt ved dobbeltbestemmelser. Stofferne/stofgrupperne som vist i TABEL 3-6 inklusive deres rapporteringsgrænser (svarende til kvantifikationsgrænsen) blev målt under analysen. For en komplet liste over målte komponenter henvises til Bilag 2.

TABEL 3-6 Analyserede stoffer i de kvantitative analyserne.

SoC	Bemærkning om metode	Rapporteringsgrænse [mg/kg]
Zinkoxid	Specieringsanalyser var ikke tilgængelige, og total zink er analyseret i prøverne.	1
Polycyklisk aromatisk kulbrinter (PAH)	Analyse af 25 PAH med en rapporteringsgrænse på 0,1 mg/kg for enkeltstofferne. Påvisning af lette aromatiske kulbrinter afhænger af renheden af den anvendte solvent naphtha.	0,1
VOC	Resterende opløsningsmidler. 45 opløsningsmidler blev analyseret i de tørrede prøver. Rapporteringsgrænsen varierer mellem 0,1 og 1 for de enkelte stoffer.	0,1 - 1
Kolofonium	Analyse af tre indikatorstoffer for kompleks blanding af kolofonium.	1,0
Cykliske siloxaner	Fire cyclosiloxaner D3-D6.	100
MCCP	Kompleks blanding af chlorparaffiner med varierende kædelængde (C14-17) og chloreringsgrad.	1000

Zink og PAH blev målt i alle syv produkter. Siloxaner blev målt i fem silikonemalinger, kolofonium i to selvpolerende malinger og MCCP i en selvpolerende maling.

Desuden blev der målt VOC i alle syv produkter. En metode til at bestemme VOC-indholdet i våde prøver var ikke tilgængelig, og derfor blev malingen analyseret for resterende opløsningsmidler efter påføring og tørring. De flydende prøver (ca. 30-50 g) blev tørret i glasskåle i laboratoriet ved stuetemperatur i et stinkskab i fem dage, indtil de var tørre. En delprøve af det tørrede prøvemateriale blev udtaget til headspace-analysen.

Generelt ligger koncentrationen af de analyserede opløsningsmidler i det lave mg/kg-område, fordi prøven tørres inden analysen. Derfor ligger de målte koncentrationer ofte langt under de koncentrationer, der er nævnt i sikkerhedsdatabladet. Resultaterne for de resterende opløsningsmidler giver information om, hvilke stoffer der stadig er til stede, selv efter at malingen er tørret, og de kvantificerede koncentrationer sammenlignes med den angivne tilstedeværelse af opløsningsmidler i henhold til SDS'et. Resultaterne kan ikke anvendes til at estimere den eksponering, en forbruger kan opleve under påføring af en coating, men er stadig relevant for at afspejle miljøeksponering eller estimere eksponeringen for tør maling.

Alle andre stoffer blev bestemt i de våde produkter.

I det følgende vil kun de detekterede stoffer for hver maling blive diskuteret og sammenlignet med de stoffer, der er nævnt i de respektive SDS og GC-MS-screeningsresultater.

40S Selvpolerende maling

Denne maling er en sort selvpolerende maling. De stoffer, der er vist i TABEL 3-7 blev påvist i analysen.

TABEL 3-7 Stoffer i malingen 40S i den kvantitative analyse. Intervaller angiver afvigende resultater fra dobbeltbestemmelser.

Navn	Koncentration (mg/kg)
Zink	9.000-9.380
Acenaphthylen	0,1
Benzo[a]pyren	0,8
Benzo[b]fluoranthren	0,1-0,2
Benzo[e]pyren	0,5
Benzo[g,h,i]perylene	2,9
Cyclopenta[c,d]pyren	8,6-8,8
Fluoranthren	2,3
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	0,6
Naphthalen	170
Phenanthren	0,5
Pyren	6,1-6,3
1,2,4-Trimethylbenzen	6,2-7,6
1-Butanol	2.500-2.800
2-Butanol	34-37
2-Propanol	11-12
Acetone	1,1-1,3
Ethanol	43-50
Ethylbenzen	120-150
Methylisobutylketon (MIBK, 4-methylpentan-2-on)	10-12
Xylen	130-160
Abietinsyre	74-82,2
Dehydroabietinsyre	14,8-16,9

SDS'et nævner ethylbenzen, xylen og C10-kulbrinter som opløsningsmidler til denne maling. Disse stoffer kunne alle detekteres, selv efter tørring. Opløsningsmidlet 1-butanol blev fundet i høje koncentrationer på ca. 2.600 mg/kg efter tørring, på trods af at det ikke er nævnt i sikkerhedsdatabladet. Derudover kunne flere PAH'er detekteres i koncentrationer <10 mg/kg med undtagelse af naphthalen, som havde en koncentration på 170 mg/kg, hvilket kan skyldes malings sorte farve. PAH er nogle gange til stede i carbon black, som ofte bruges som sorte pigmenter.

Zink blev også fundet i en høj koncentration på omkring 9.200 mg/kg uden at være nævnt i sikkerhedsdatabladet. En sandsynlig forklaring på dette er, at en zinkforbindelse, f.eks. zinkoxid, bruges til at kontrollere erosionshastigheden i denne selvpolerende maling. Andre funktioner for zinkoxid er at stabilisere våd maling i emballagen, at modificere tørfilmens egenskaber og som pigment. Zinkoxid bruges ikke som biocid aktivstof i bundmaling, og det er derfor heller ikke blevet vurderet som sådan i EU's godkendelsesproces for PT21-maling (Wezenbeek et al. 2018). Men både zink og zinkoxid er anerkendt som giftige for vandlevende organismer og betragtes derfor som SoC. Frigivelse af zink fra zinkoxid i bundmaling blev påvist af Lagerstrøm et al. (2018). Lagerstrøm et al. (2018) henviser også til to undersøgelser, der viser, at frigivelse af zink fra bundmaling kan have toksiske effekter på vandlevende organismer (Karls-son et al., 2010; Ytreberg et al., 2010). Selv om zink måske ikke er tilsat som et biocid, kan det ikke udelukkes, at stoffet kan have biocideffekt i malingerne.

De to kolofoniumkomponenter abietinsyre og dehydroabietinsyre blev begge påvist i koncentrationer under 100 mg/kg. Begge stoffer er indikatorstoffer for kolofonium, som er en kompleks kombination af primære resinsyrer, der stammer fra træ, især fyrretræ. Kolofonium kan jf. klassificeringen forårsage allergiske hudreaktioner. På grund af den komplekse sammensætning af kolofonium og den varierende stabilitet af dets komponenter er det ikke muligt at konkludere på koncentrationen af kolofonium i produktet baseret på koncentrationerne af de to indikatorstoffer. Tilstedeværelsen af kolofonium i malingen kan dog tolkes som bekræftet af tilstedeværelsen af indikatorstofferne.

Derudover er MCCP angivet i en koncentration på 1-5 % (10.000-50.000 mg/kg) i sikkerhedsdatabladet for denne maling. MCCP blev ikke påvist i analysen. Ifølge kommunikation med laboratoriet kan det - af analytiske årsager -

ikke helt udelukkes, at der er MCCP til stede, selv om det ikke er påvist. Det bemærkes også, at rapporteringsgrænsen for stofblandingen er ret høj (1.000 mg/kg, svarende til 0,1 %).

38F Foul-release coating

Denne maling er en foul-release coating på silikonebasis. De viste stoffer i TABEL 3-8 blev påvist i analysen.

TABEL 3-8 Stoffer i malingen 38F i den kvantitative analyse. Intervaller angiver afvigende resultater fra dobbeltbestemmelser.

Navn	Koncentration (mg/kg)
Naphthalen	0,4
1-Butanol	32-33
Acetone	8,8-9,0
Ethanol	150
Methylisobutylketon (MIBK, 4-methylpentan-2-on)	69-70
Xylen	1.2
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	1.600
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6)	1.600-1.700
Hexamethylcyclotrisiloxan (D3)	160-170
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	1.500-1.600

SDS'et nævner n-butylacetat som det primære opløsningsmiddel i malingen, men da prøven blev tørret, før opløsningsmidlet blev målt, kunne stoffet ikke detekteres. Andre opløsningsmidler til stede i lave koncentrationer, under 200 mg/kg, i den tørrede maling.

SDS'et nævner også octamethylcyclotetrasiloxan (D4) med et koncentrationsområde på 1.000-3.000 mg/kg, hvilket kunne bekræftes under analysen (~1.500 mg/kg). Derudover kunne yderligere tre cykliske siloxaner D3, D5 og D6 detekteres i lignende koncentrationsintervaller.

PAH'en naphthalen blev påvist med en lav koncentration på 0,4 mg/kg, som tyder på en urenhed.

28F Foul-release coating

Denne maling er en foul-release coating. De viste stoffer i TABEL 3-9 blev påvist i analysen.

TABEL 3-9 Stoffer i malingen 28F i den kvantitative analyse. Intervaller angiver afvigende resultater fra dobbeltbestemmelser.

Navn	Koncentration (mg/kg)
Zink	1,5
Naphthalen	1,9-2,0
1,2,4-Trimethylbenzen	96-100
1,3,5-Trimethylbenzen	18-19
1-Butanol	8,4-9,3
Acetone	1,3-1,8
Heptan	<0,1-0,2
Xylen	1,5-1,6
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	230-260
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6)	630-700
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	260-290

Der kunne ikke identificeres noget SDS for denne maling. Baseret på resultaterne af GC-MS-screeningen (se afsnittet om 28F i 3.2) og resultaterne af analysen er det sandsynligt, at det primære opløsningsmiddel i denne maling er naphtha på grund af den stærke tilstedeværelse af methylerede benzenforbindelser. Tilstedeværelsen af zink kunne bekræftes, dog i lave koncentrationer på 1,5 mg/kg. Derudover blev de tre cykliske siloxaner D4, D5 og D6 også fundet i lave koncentrationer under 700 mg/kg.

PAH'en naphthalen blev påvist, men den målte koncentration på 2 mg/kg er meget lav, sandsynligvis på grund af brugen af naphtha som opløsningsmiddel, hvor naphthalen kan være til stede som en urenhed.

29T Hæftegrunder

Denne maling er en foul-release coating. De stoffer, der er vist i TABEL 3-10, blev påvist i analysen:

TABEL 3-10 Stoffer i malingen 29T i den kvantitative analyse. Intervaller angiver afvigende resultater fra dobbeltbestemmelser.

Navn	Koncentration (mg/kg)
Zink	3,5-4,1
Naphthalen	1,1
Acetone	1,1-1,6
Xylen	1,7-1,9
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	220-260
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	260-580
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6)	<100-720
Hexamethylcyclotrisiloxan (D3)	<100-200

Denne maling er hæftegrunderen til 28F. For denne hæftegrunder kunne der ikke identificeres noget SDS.

I lighed med 28F indeholder denne maling også zink i lave koncentrationer samt de fire cykliske siloxaner D3, D4, D5 og D6. Desuden kunne tilstedeværelsen af acetone og xylen bekræftes, men der kunne ikke påvises nogen methylenrede benzenforbindelser, hvilket indikerer, at dette opløsningsmiddel ikke er naphtha-baseret.

03F Foul-release coating

Denne maling er en foul-release coating på silikonebasis. Stofferne vist i TABEL 3-11 blev detekteret i analysen:

TABEL 3-11 Stoffer i malingen 03F i den kvantitative analyse. Intervaller angiver afvigende resultater fra dobbeltbestemmelser.

Navn	Koncentration (mg/kg)
Zink	5,7-6,1
1-Butanol	17-21
Acetone	2,2-2,3
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	200-210
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6)	470
Hexamethylcyclotrisiloxan (D3)	120-150
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	160-180

SDS'et nævner n-butylacetat som hovedopløsningsmiddel i denne maling, men stoffet kunne ikke detekteres, fordi prøven blev tørret før analysen. To andre opløsningsmidler, 1-butanol og acetone, blev påvist i den tørrede prøve.

Denne maling indeholder også en lille mængde zink, som er farligt for vandorganismer, men som sandsynligvis ikke er tilsat med vilje her på grund af den lave koncentration. SDS'et nævner også D4 i en koncentration <1.000 mg/kg, hvilket kunne bekræftes via analyse (~170 mg/kg). Derudover var de tre andre cykliske siloxaner D3, D5 og D6 til stede i lave koncentrationer over rapporteringsgrænsen.

04T Hæftegrunder

Denne maling er en foul-release coating på silikonebasis. De stoffer, der er vist i TABEL 3-12, blev påvist i analysen:

TABEL 3-12 Stoffer i produktet 04T i den kvantitative analyse. Intervaller angiver afvigende resultater fra dobbeltbestemmelser.

Navn	Koncentration (mg/kg)
Zink	2,5-2,6
1-Butanol	40-41
Acetone	1,0-1,1

Dette er hæftegrunder til 03F. SDS'et nævner n-butylacetat som det primære opløsningsmiddel i denne maling, men stoffet kunne ikke påvises, fordi prøven blev tørret før analysen. Små mængder zink, 1-butanol og acetone blev fundet under analysen, men ingen af disse stoffer er nævnt i SDS'et.

SDS nævner også D4 i en koncentration <1.000 mg/kg, men hverken D4 eller nogen af de andre cyclosiloxaner kunne bestemmes i analysen.

02S Selvpolerende maling

Denne coating er en hvid selvpolerende maling. Stofferne vist i TABEL 3-13 blev påvist i analysen:

TABEL 3-13: Stoffer i produktet 02S i den kvantitative analyse. Intervaller angiver afvigende resultater fra dobbeltbestemmelser.

Navn	Koncentration (mg/kg)
Zink	7.780-7.910
Naphthalen	170-180
1,2,4-Trimethylbenzen	140-150
1,3,5-Trimethylbenzen	39-42
1-Butanol	8,8-9,6
2-Propanol	7,6-8,0
Acetone	19-21
Ethylbenzen	1,7-1,8
Methylisobutylketon (MIBK, 4-methylpentan-2-on)	430-460
Xylen	13-14

SDS'et nævner naphtha som det primære opløsningsmiddel i denne maling, hvilket kunne bekræftes ved tilstedeværelsen af flere alkylerede benzenforbindelser. Bemærkelsesværdigt for denne maling er den høje koncentration af zink på omkring 7.800 mg/kg, hvilket kan skyldes, at en zinkforbindelse anvendes som hvidt pigment i denne maling.

Desuden blev opløsningsmidlet MIBK (4-methylpentan-2-on) identificeret i VOC-analysen, hvilket bekræfter tilstedeværelsen af det problematiske stof som angivet i SDS'et for malingen.

3.5 Udvalgelse af stoffer til risikovurderingen

Ud af de produkter, der var mest relevante for projektet (se afsnit 2.9) blev fem stoffer udvalgt til miljøfarevurderingen, og seks stoffer blev udvalgt til vurderingen af sundhedseffekter i samarbejde med Miljøstyrelsen. Stofferne blev udvalgt som følger:

- stoffet er anerkendt som SoC (jf. afsnit 2.6)
- Problematiske stoffer er til stede i nogle af de malingsprodukter, der er prioriteret til risikovurderingen (jf. afsnit 2.9)
- tilstedeværelsen af SoC i produkterne er dokumenteret af de kemiske analyser (GC-MS-screening og kvantitativ analyse) og/eller listen over stoffer i produkternes SDS (sammenlign TABEL 2-2, afsnit 3.2 og afsnit 3.4)
- SoC, der forekommer i høje koncentrationer og/eller er hyppigt forekommende i de relevante produkter, prioriteres

En oversigt over tilstedeværelsen af stofferne baseret på oplysninger fra de kemiske analyser og SDS er vist i TABEL 3-15.

Det bemærkes, at oximforbindelserne (4-methylpentan-2-one oxime og 2-hexanone oxime) blev semikvantificeret i flere produkter under GC-MS-screeningen. Oximforbindelser kan forekomme som afgangsgupper fra silancrosslinkere og tilsættes ikke bevidst til produkterne, og de er derfor heller ikke anført i nogen SDS. En af de "mindre" oximer, butanon-oxim (C4), har en harmoniseret klassificering som Carc. 1B, STOT RE 2 og Skin Sens. 1, og derfor er crosslinkere, der frigiver denne forbindelse, blevet substitueret. I stedet anvendes crosslinkere, der frigiver de "større oximer" (Olsen et al. 2019). Fareegenskaberne for de nævnte større oximer (C5, C6 oximer) synes mindre undersøgt, hvilket betyder, at disse stoffer ikke er problematisk jf. afgrænsning i dette projekt, og at en risikovurdering for disse stoffer kan blive forhindret af manglende data. Ikke desto mindre blev det af ovennævnte grunde besluttet at undersøge 4-methylpentan-2-on-oxim i farevurderingen.

Sammenfattende blev de stoffer, der er anført i TABEL 3-14, valgt til farevurderingen.

TABEL 3-14 Stoffer (CAS-nr.) til farevurderingen.

Vurdering af sundhedsfare for mennesker	Miljøfarevurdering
• Solvent naphtha (incl. ethylbenzen, xylene, toluen, naphthalen) (64742-95-6) • Ethylbenzen • Naphthalen • Kolofonium (8050-09-7) • Octamethylcyclotetrasiloxan (D4, 556-67-2) • 4-Methylpentan-2-on (108-10-1) • 4-Methylpentan-2-on oxim (105-44-2)	• D4 (556-67-2) • D5 (541-02-6) • D6 (540-97-6) • MCCP (85535-85-9) • Zinkoxid (1314-13-2)

TABEL 3-15 Oversigt over SoC baseret på information fra de kemiske analyser og SDS.

Produkt ID	Produkt type	SoC som identificeret i			Bemærkning på andre stoffer
		GC-MS screening	Kvantitative analyser	SDS	
38F	Foul-release	D5 D6	PAH (kun naphthalen) Xylen D4-D6	Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	2-Pentanon, 4-methyl-, oxim detekteret i GC-MS screening
39T	Hæftegrunder	-	-	Isobutyl Methyl Keton (4-methylpentan-2-on) Bis-[4-(2,3-Epoxypropoxi)Phenyl]Propan	
40S	Selvpolerende	kulbrinter, C10, aromatiske (solvent naphtha) ethylbenzen	Zink PAH (flere kemiske forbindelser, 2-6 ringe) Kolofonium (indikatorstoffer) Ethylbenzen Xylen	kulbrinter, C10, aromatiske ethylbenzen, xylen MCCP C14-17 (52%)	
02S	Selvpolerende	-	Zink Solvent naphtha (flere alkyleret benzen, ethylbenzen, xylen) 4-methylpentan-2-on (forskellige navne for methylisobutylketon)	solvent naphtha (petroleum) 4-methylpentan-2-on titandioxid	
07H	Hård maling (tynd film)	-	-	Solvent naphtha (petroleum), let aromatisk titandioxid styren n-butyl methacrylat methyl methacrylat toluen	
03F	Foul-release	-	Zink D4-D6	octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	
04T	Hæftegrunder	-	Zink	titandioxid octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	
31H	Hård maling	-	-	Solvent naphtha (petroleum), let aromatisk	

Produkt ID	Produkt type	SoC som identificeret i			Bemærkning på andre stoffer
28F	Foul-release	Kulbrinter, C10, aromatiske (solvent naphtha) D6	Zink PAH (kun naphthalen) Xylen D4-D6 Solvent naphtha (flere alkyleret benze- ner, xylen)	Octamethylcyclotetrasiloxan titandioxid Solvent naphtha (petroleum), let aromatisk	2-Hexanon oxim detekte- ret i GC-MS screening
29T	Hæftegrunder	toluen ethylbenzen xylener cumen	Zink PAH (kun naphthalen) Xylen D4-D6	titandioxid Chlorobenzen Octamethylcyclotetrasiloxan 2-Pentanon, O,O',O''-(ethenylsilyldyne)trioxim N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin Octamethylcyclotetrasiloxan	2-Hexanon oxim detekte- ret i GC-MS screening
33C	Hård maling	-	-	Reaktion produkt: bisphenol-A- (epichlorhydrin) og epoxy resin, 700 <mol vægt < 1000 Solvent naphtha (petroleum), let aromatisk ethylbenzen	
41H	Hård maling	-	-	4-methylpentan-2-on Solvent naphtha (petroleum), let aromatisk Titandioxid	

4. Risikovurdering af menneskers sundhed

4.1 Vurdering af sundhedsfare for mennesker

Som beskrevet i kapitel 3.4. blev solvent naphtha (petroleum), let aromatisk, ethylbenzen, naphthalen, kolofonium, octamethylcyclotetrasiloxan (D4), 4-methylpentan-2-on samt 4-methylpentan-2-on-oxim udvalgt til at indgå i vurderingen af sundhedsrisikoen for mennesker. I farevurderingen er der blevet taget højde for stoffernes iboende egenskaber. For at identificere de mest kritiske effekter og tolerable eksponeringsniveauer (i REACH-terminologien angivet som DNEL-værdier) for de identificerede problematiske stoffer (SoC) i de udvalgte bundmaling, var den vigtigste datakilde REACH-dossierer, der er tilgængelige på ECHA's stofinformationswebsite. REACH foreskriver, at alle stoffer, blandinger eller artikler, der markedsføres i EU, skal være sikre at anvende for mennesker. Ansvar for dette ligger hos den virksomhed, der markedsfører stoffet, blandingen eller artiklen i EU. Virksomhederne skal vurdere de farer og potentielle risici, som stoffet udgør for hver tilsigtet anvendelse. Disse oplysninger skal kommunikeres til ECHA gennem et registreringsdossier. Data indrapporteret til REACH bruges derfor også som den vigtigste informationskilde til farevurderingen for mennesker i dette projekt, eftersom de bundmaling, der evalueres i dette projekt, er tilgængelige på det danske marked. I tilfælde, hvor de tilgængelige data i REACH var begrænsede, blev yderligere datakilder søgt, såsom risikovurderingsrapporter for eksisterende kemiske stoffer i EU (EU RAR), monografier fra den International Agency for Research on Cancer (IARC), toksikologiske profiler fra Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) og US EPA. Der blev foretaget en litteratursøgning i både PubMed og Google ved hjælp af relevante søgetermer som kemisk navn, CAS-nummer osv. De indsamlede data blev efterfølgende brugt i risikovurderingen af SoC ved at de beregnede eksponeringsniveauer fra relevante scenarier blev sammenlignet med de tolerable eksponeringsniveauer.

De stofspecifikke data nedenfor omfatter DNEL-værdier for indånding, dermal og oral eksponering. Da forbrugernes brug af bundmaling er i fokus i dette projekt, blev der indsamlet relevante referenceværdier for den generelle befolkning. Hvis en sådan værdi ikke var tilgængelig, blev DNEL for arbejdere anvendt med en yderligere vurderingsfaktor på 2 for at tage højde for variabilitet mellem individer, herunder mere sårbare underpopulationer såsom børn og ældre. Denne fremgangsmåde er beskrevet i ECHA's vejledning R.8 (ECHA, 2012).

De laveste DNEL-værdier, der er tilgængelige fra REACH-dossiererne, blev evalueret. Såfremt det var relevant, blev de tilgængelige DNEL-værdier anvendt for hver eksponeringsvej i denne risikovurdering. For de fleste stoffer og eksponeringsscenarier vil DNEL_{kronisk} være tilstrækkelig til at kontrollere risici, også for anvendelser, der dækker kortvarig håndtering af stoffet. Årsagen til dette er, at de tolererede doser i toksicitetsundersøgelser ofte falder med stigende eksponeringsvarighed. En DNEL baseret på en kronisk toksicitetsundersøgelse vil generelt være lavere end en DNEL, der stammer fra en subkronisk, subakut eller akut toksicitetsundersøgelse. DNEL_{kronisk} kan bruges i trin 1-risikovurderingen, og kun hvis den overskrides betydeligt af de faktiske maksimale eksponeringsniveauer, skal der udledes en DNEL_{akut} (ECHA, 2012). For biocidholdige stoffer forskriver metoden, at de acceptable eksponeringsniveauer skal udledes uafhængigt af eksponeringsvejen, hvilket resulterer i en systemisk værdi. Sådanne referenceværdier repræsenterer de interne (absorberede) doser, der er tilgængelige for systemisk distribution fra enhver eksponeringsvej, og udtrykkes som interne doser (mg/kg lgv/dag) (ECHA, 2017b). Dette er en anden tilgang end der anvendes til at udlede DNEL-værdier for kemikalier under REACH, hvor DNEL generelt skal udtrykkes som eksterne værdier. For stoffer med indånding som den eneste eller vigtigste eksponeringsvej foretrækkes eksterne værdier, da de er lettere at fortolke i forbindelse med vurdering af om anvendelsen overholder de givne regler, når der for det meste kun er eksterne eksponeringsestimer til rådighed (ECHA, 2012). DNEL-værdierne for indånding udledt under REACH og præsenteret i mg/m³ bruges derfor kun som referenceværdier for den lokale indåndingskoncentration. De orale DNEL-værdier bruges til risikovurdering af den systemiske eksponering, også via indånding. Dette er i overensstemmelse med ECHA's vejledning, der beskriver, at systemiske acceptable eksponeringsniveauer normalt fastsættes ud fra data fra orale studier. Hvis der foreligger undersøgelser af dermal og/eller indåndingseksponering, skal doserne omregnes til systemiske doser (ECHA, 2017b).

Det er dog ikke muligt at udlede DNEL-værdier, hvor der ikke er kvantificerbare oplysninger, eller hvor der ikke ses nogen toksisk effekt i de tilgængelige stofspecifikke studier. Derudover er det ikke muligt at udlede DNEL-værdier for stoffer med sensibiliserende eller (genotoksiske) kræftfremkaldende egenskaber. I stedet bør der anvendes en kvalitativ tilgang i overensstemmelse med ECHA's vejledning R.8 (ECHA, 2012).

4.1.1 Solvent naphtha (petroleum), let aromatisk (CAS-nr. 64742-95-6)

Klassificering

Solvent naphtha (petroleum), let aromatisk – i det følgende benævnt solvent naphtha – er et REACH-registreret olieprodukt, der består af en kombination af forskellige kulbrinter, overvejende i intervallet fra C8 til C10, og er derfor anerkendt som et UVCB (stof af ukendt eller variabel sammensætning, komplekse reaktionsprodukter eller af biologiske materialer). Stoffet har en harmoniseret klassificering under CLP og kan forårsage kræft (Carc. 1B H350, Note P), genetiske effekter (Muta. 1B H340) og være dødelig, hvis det sluges og kommer ind i luftvejene (Asp. Tox. 1 H 304). Baseret på read-across data præsenteret i REACH-dossieret opfylder stoffet desuden kravet til klassificering som hudirriterende i kategori 2 (Skin Irrit. 2 H315). Ligeledes har stoffet flere notifikationer som hudirriterende kat. 2 i ECHA's liste over notificeret klassificering og mærkning.

Klassificeringen af aspirationstoksicitet for solvent naphtha er baseret på stoffets kinematiske viskositet i henhold til CLP-forordningen. Grundlaget for dette er, at nogle kulbrinter (petroleumsdestillater) og visse chlorerede kulbrinter har vist sig at udgøre en aspirationsfare hos mennesker. Solvent naphtha opfylder klassificeringskriterierne med en kinematisk viskositet på 20,5 mm²/s eller mindre. I formulerede produkter såsom maling, der indeholder solvent naphtha, er produktets viskositet typisk betydeligt højere end klassificeringsgrænsen i henhold til oplysningerne i deres sikkerhedsdatablade. Aspirationsfare betragtes derfor ikke som en fare for sådanne produkter som f.eks. de bundmalinger, der er evalueret i dette projekt.

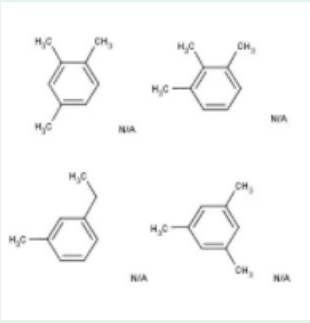
Alle tilgængelige humantoksikologiske oplysninger i stoffets registreringsdossier er baseret på read-across, hvor der er anvendt data fra benzin eller andre blandingsopløsninger, som ligner solvent naphtha. Baseret på de *in vivo*- og *in vitro*-undersøgelser af genetisk toksicitet, der er tilgængelige i registrantens registreringsdossier på ECHA's hjemmeside, konkluderer registranten, at read-across-stofferne benzin og forskellige former for naphtha ikke er genotoksiske. Sammensætningen af de testede stoffer fremgår ikke klart i de offentligt tilgængelige data, og det har derfor ikke været muligt at verificere read-across-stoffernes egnethed til sammenligning. På trods af fraværet af genotoksiske effekter i de tilgængelige data, er der et lovkrav om at klassificere produktet, hvis det indeholder $\geq 0,1\%$ benzen i overensstemmelse med CLP-forordningen. Ifølge sikkerhedsdatabladene for de bundmalinger, der blev evalueret i projektet, indeholdt det solvent naphtha, der blev brugt i malingsprodukterne, ikke benzen i koncentrationer over klassificeringstærsklen på $\geq 0,1\%$. Dette er i overensstemmelse med begrænsningen af benzen under REACH. Som fastsat i forordning (EF) nr. 1907/2006, bilag XVII, punkt 5, må benzen ikke anvendes i koncentrationer $\geq 0,1\%$ i stoffer eller præparater, der markedsføres. Sammen med den mere generelle begrænsning af stoffer klassificeret som Carc. Cat. 1A eller 1B i stoffer, bestanddele eller blandinger til offentligheden (forordning (EF) nr. 1907/2006, bilag XVII, punkt 28) skal dette sikre, at den generelle befolkning beskyttes mod visse farlige stoffer og blandinger. I henhold til disse EU-regler er den højest tilladte koncentration af benzen i solvent naphtha derfor $< 0,1\%$, og solvent naphtha betragtes ikke som kræftfremkaldende i denne rapport.

For at klarlægge stoffets sammensætning og vurdere grundlaget for klassificeringen blev der foretaget en litteratursøgning på ECHA's hjemmeside, PubMed og Google med søgeord som "solvent naphtha", "solvent naphtha (petroleum), let aromatisk", "64742-95-6" samt "komposition", "carcinogenicitet" og "benzen" i søgningen. Begrænsede data blev fundet i søgningen. For eksempel var det ikke muligt at hente CLH-dossieret om solvent naphtha eller nogen baggrundsinformation fra den harmoniserede klassificering. Dog blev Det Europæiske Lægemiddelagenturs rapport med tilgængelige sundhedsdata om solvent naphtha identificeret (EMA, 2018).

Stoffets identitet og fysisk-kemiske egenskaber

De fysiske og kemiske egenskaber for solvent naphtha er beskrevet i TABEL 4-1.

TABEL 4-1 Identifikation og fysisk-kemiske egenskaber af solvent naphtha.

Parameter	Beskrivelse	Kilde
CAS	64742-95-6	ECHA stofinformation
Strukturformel		ECHA stofinformation
Kemisk gruppe	Aromatiske kulbrinter	
Damptryk (fortolkning)	Ikke anvendelig, da det er et UVCB-stof. Vejledende værdier for damptryk for kategorien er 4 til 240 kPa ved 37,8 °C.	REACH registreringsdossier
Molekylvægt	115,174 g/mol	REACH registreringsdossier
LogPow	1,54 ved 20,0 °C.	REACH registreringsdossier
CLP-klassificering	Asp Tox.1 – H304 Muta. 1b – H340 Carc 1b – H350 Note P ¹	ECHA C&L oversigt

¹ Note P: Den harmoniserede klassificering som kræftfremkaldende eller mutagen anvendes, medmindre det kan påvises, at stoffet indeholder mindre end 0,1 vægtprocent benzen (EINECS-nr. 200-753-7). I så fald udføres der også en klassificering i overensstemmelse med afsnit II i denne forordning for disse fareklasser. Klassificeres stoffet ikke som kræftfremkaldende eller mutagen, anvendes som minimum sikkerhedssætningerne (P102)-P260-P262-P301 + P310-P331.

Stoffets toksicitet

Toksiciteten af sammenlignelige stoffer som solvent naphtha, let aromatisk, er blevet testet i adskillige dyreforsøg. I REACH-registreringsdossieret (ECHA, Solvent naphtha (petroleum), light arom.) er det blot angivet, at der er foretaget en read-across baseret på gruppering af stoffer (dvs. kategori-tilgang), men der gives ingen begrundelse for de forskellige read-across-tilgange. Dokumentation på mennesker har vist, at langvarig eksponering for høje niveauer af damp af solvent naphtha kan forårsage nedsat funktion i centralnervesystemet og kan forårsage alvorlig skade, hvis det kommer ind i lungerne som en væske.

En række read-across studier om carcinogenicitet er tilgængelige i REACH registreringsdossieret. I det vigtigste indåndingsstudie, der blev udført i overensstemmelse med OECD Test Guideline 451 (analytiske koncentrationer på 0, 322, 1402, og 9869 mg/m³), blev der observeret nyreneoplasmer og nyrekarcinomer hos hanrotter og levertumorer hos hunmus. Undersøgelsen konkluderede at NOEL var på 1400 mg/m³ (Kitched, 1984, citeret i REACH-registreringsdossieret). I registreringsdossieret er den toksikologiske relevans af resultaterne blevet diskuteret, da flere rapporter har beskrevet, at især musestammen B6C3F1 har en høj spontan tumorrater (Doull et.al, 1983 and Drinkwater NR., 1986, citeret i REACH-registreringsdossieret). Registranten konkluderer, at nyreforekomsterne er i overensstemmelse med alfa-2u-globulin-medieret nefropati hos hanrotter og ikke er relevante for mennesker. Dette understøttes af et litteraturreview, der konkluderer, at forekomsten af alfa-2u-globulin nefropati er en mekanisme, der er specifik for hanrotter, og at det er usandsynligt, at denne mekanisme udgør en kræftfremkaldende risiko for mennesker (Swenberg, 1993). I nøglestudiet om dermal carcinogenicitet, udført i overensstemmelse med OECD Test Guideline 451 (dosis 0,05 ml), blev der ikke observeret nogen carcinogene egenskaber, og NOEL var 0,5 ml/dyr ved eksponering via hudkontakt (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 1983). I et andet understøttende read-across studie, der svarer til OECD Test Guideline 453 (dosis 50 µl), blev der observeret hudtumorer hos mus samt hudirritation på behandlingsstederne i alle grupper. Det beskrives, at hudtumorerne anses for at være ikke-genotoksiske og udviklet som en konsekvens af gentagen hudirritation og hudskade. Derfor hævdes det,

at solvent naphtha ikke forventes at forårsage hudtumorer i fravær af gentagen hudskade (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 1989).

Flere understøttende read-across *in vivo*- og *in vitro*-hudirritations-/ætsningsundersøgelser er tilgængelige i REACH-registreringsdossieret, selvom de fleste af dem ikke opfylder testkriterierne, der er nødvendige for klassificering. Den vigtigste undersøgelse af hudirritation/ætsning er en Test Guideline 404, udført på read-across-stoffet blyfri benzin (CAS: 86290-81-5) med en dosis på 0,5 ml. Resultater viste moderat til svær erytem hos kaniner, som dog var fuldt reversibel inden for 14 dage (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 1995). Der er ikke udledt DNEL-værdier for dermal og oral eksponering i REACH-registreringsdossieret for solvent naphtha med farevurderingskonklusionen "Ingen fare identificeret".

De humantoksikologiske data i REACH-registreringsdossieret er udelukkende baseret på read-across, hvor det ikke er velbeskrevet og begrundet, hvordan stofferne er udvalgt til at være analoger, og det er uklart, hvordan de tilgængelige DNEL-værdier er blevet udledt. Derfor blev der søgt yderligere oplysninger om stoffet. Det Europæiske Lægemiddelagentur (EMA) har udgivet en rapport, hvor tilgængelige data om solvent naphtha er opsummeret (EMA, 2018). I rapporten blev data fra kognitive samt neurologiske adfærdstests i rotter identificeret som udgangspunkt for korttidseksponering. En NOEC-værdi på 200 mg/m³ blev defineret i undersøgelsen, hvor rotter blev eksponeret ved indånding (0, 200, 1000 og 5000 mg/m³ i 8 timer/dag i 3 dage).

Den kritiske effekt og udledning af DNEL

Rapporten fra Det Europæiske Lægemiddelagentur om solvent naphtha blev brugt til at udlede DNEL-værdier for solvent naphtha (EMA, 2018). NOEC-værdien på 200 mg/m³ fra det neurologiske adfærdsstudie med eksponering via indånding blev justeret i henhold til ECHA's omregningsligning baseret på rotters åndedrætsvolumen (ECHA, 2012), hvilket gav en oral NOEL på 76 mg/kg legemsvægt (lgv) (200 mg/m³ x 0,38 m³/kg lgv). Der blev anvendt en samlet vurderingsfaktor på 100 i henhold til ECHA's vejledning: vurderingsfaktor på 4 for allometrisk skalering fra rotte til menneske, 2,5 for forskelle mellem arter, 10 for forskelle inden for arter, 1 for forskelle i eksponeringsvarighed og 1 for dosis-respons-forhold. Anvendelsen af en samlet vurderingsfaktor på 100 resulterede i en akut DNEL på 0,76 mg/kg lgv (EMA, 2018). En kronisk DNEL kan også udledes baseret på kroniske data fra den samme rapport. Relevante data for gentagen dosering er et 12-måneders kronisk indåndingstoksicitetsstudie med rotter (0, 450, 900 eller 1800 mg/m³ i 6 timer/dag, 5 dage/uge i op til 12 måneder) med en blanding af to kvaliteter af højaromatiske naphtha-produkter. En NOEC på 900 mg/m³ svarende til en NOEL på 109 mg/kg lgv/dag blev udledt, når den blev justeret for eksponeringstid (5/7, da eksponeringen kun er 5 dage om ugen i rotteforsøget) og ved hjælp af stammespecifikke åndedrætsvolumener for rotter, der blev brugt i forsøget (0,17 m³/kg lgv for Wistar-rotter sammenlignet med ECHA's standardværdi på 0,29 m³/kg lgv). De relevante vurderingsfaktorer, der blev identificeret, var 4 for allometrisk skalering fra rotte til menneske, 2,5 for forskelle mellem arter, 10 for forskelle inden for arter, 1 for forskelle i eksponeringsvarighed og 1 for dosis-respons-forhold. Anvendelsen af den samlede vurderingsfaktor på 100 gav en kronisk DNEL på 1,09 mg/kg lgv (EMA, 2018). Da den akutte DNEL (0,76 mg/kg lgv/dag) er lavere end den kroniske DNEL (1,09 mg/kg lgv/dag), bruges den som den overordnede orale DNEL for almindelige forbrugere i denne rapport.

Det samme udgangspunkt (NOAEC-værdi på 200 mg/m³) blev brugt til at beregne DNEL for indånding for den generelle befolkning i dette projekt. For at udlede DNEL for indånding for dette projekt anvendes ECHA's vejledning på NOAEC-værdien på 200 mg/m³. Der blev anvendt en samlet vurderingsfaktor på 25 i henhold til ECHA's standarder. Der blev anvendt en vurderingsfaktor på 1 for allometrisk skalering, da luftkoncentrationer for eksponering af dyr og mennesker generelt sammenlignes direkte (ECHA, 2012). Yderligere vurderingsfaktorer er 2,5 for forskelle mellem arter, 10 for forskelle inden for arter, 1 for forskelle i eksponeringsvarighed og 1 for dosis-responsforhold, hvilket resulterer i en samlet vurderingsfaktor på 25. Den akutte DNEL for indånding for den generelle befolkning er 8 mg/m³ (=200 mg/m³ /25).

Den kritiske effekt for solvent naphtha er neurotoksicitet. TABEL 4-2 opsummerer de DNEL-værdier, der er anvendt i risikovurderingen for mennesker.

TABEL 4-2 DNEL-værdier for solvent naphtha.

DNEL-værdier Generel befolkning	<u>Indånding</u> Systemiske effekter, akut: 8 mg/m³ NOAEC: 200 mg/m ³ AF= 25 Mest sensitiv effekt: neurotoksiske virkninger Ingen information om testvejledning	EMA MRL rapport (2018)
	<u>Dermal</u> Lokale effekter, hudirritation: data ikke tilstrækkelig til at udlede DNEL	REACH registreringsdossier
	<u>Oral</u> Systemiske effekter, akut: 0,76 mg/kg IgV NOAEC: 200 mg/m ³ AF= 100 Systemiske effekter, kronisk: 1,09 mg/kg IgV NOAEC: 900 mg/m ³ AF= 100 Mest sensitiv effekt: neurotoksiske virkninger Ingen information om testvejledning	EMA MRL rapport (2018)

4.1.2 Ethylbenzen (CAS no. 100-41-4)

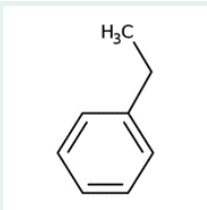
Klassificering

Ethylbenzen er et REACH-registreret stof og i henhold til den harmoniserede klassificering og mærkning er ethylbenzen akut giftigt (Acute Tox. 4 H332), aspirationstoksisk (Asp. Tox. 1 H304) og kan forårsage organskader ved længe-revarende eller gentagen eksponering (STOT RE 2 H373, høreorganer).

Stoffets identitet og fysisk-kemiske egenskaber

De fysiske og kemiske egenskaber for ethylbenzen er beskrevet i TABEL 4-3.

TABEL 4-3 Identifikation og fysisk-kemiske egenskaber af ethylbenzen.

Parameter	Beskrivelse	Kilde
CAS	100-41-4	ECHA stofinformation
Strukturformel		ECHA stofinformation
Kemisk gruppe	Aromatiske kulbrinter	
Damptryk	952 Pa ved 20 °C	REACH registreringsdossier
Molekylvægt	106,165 g/mol	REACH registreringsdossier
LogPow	3,6 at 200 °C.	REACH registreringsdossier
CLP klassificering	Asp Tox.1 – H304 Acute tox. 4 – H332 STOT RE 2 – H373 (høreorganer)	ECHA C&L oversigt

Stoffets toksicitet

I REACH-registreringsdossieret for ethylbenzen er det beskrevet, at ethylbenzen kan forårsage ototoksicitet, og indåndingsstudier tyder på, at det er den mest kritiske effekt af eksponering for ethylbenzen. Skader på høreorganerne blev observeret i et OECD Test Guideline 424 indåndingsstudie, hvor rotter blev udsat for ethylbenzen 6 timer/dag, 6

dage/uge i 13 uger ved doser på 0, 200, 400, 600 og 800 ppm. Irreversible ototoksiske effekter blev observeret ved 200 ppm med høretab og beskadigelse af sansecellerne i øret (Ggnaire, 2007, citeret i REACH-registreringsdossieret). NOAEC blev ekstrapoleret til 114 ppm (500 mg/m³). I REACH-registreringsdossieret argumenteres der for, at effekterne anses for at være relevante for mennesker, hvilket understøttes af human evidens fra arbejdere, der udsættes for forskellige opløsningsmidler (f.eks. xylene, toluen, ethylbenzen og styren) i koncentrationer, der nærmer sig den arbejdsmiljømæssige grænseværdi. I dossieret er der ikke angivet stofspecifikke koncentrationer (Sulkowski et al., 2002, citeret i REACH-registreringsdossieret). Desuden har samtidig eksponering for ethylbenzen og støj indikeret synergistiske effekter hos rotter. I et rotteforsøg forårsagede to testdoser af ethylbenzen (300 og 400 ppm) et større tab af hårceller i det ydre øre ved et støjniveau på 105 dB, sammenlignet med summen af tab af henholdsvis ethylbenzen og støj (Cappaert, 2001). En anden undersøgelse viste, at ethylbenzen (660 ppm) alene ikke forårsagede nedsat hørelse eller tab af hårceller, mens det i kombination med en støjeksposering på 93 dB forårsagede et tab af auditiv funktion og tab af hårceller (Fechter, 2007).

En 90-dages toksicitetsundersøgelse med sonde i rotter, udført i henhold til OECD Test Guideline 408 (0, 75, 250 og 750 mg/kg lgv/dag) resulterede i en NOAEL på 75 mg/kg lgv/dag. NOAEL er baseret på hæmatologiske ændringer, der tyder på en mild regenerativ anæmi, øget levervægt og hepatocellulær hypertrofi (Mellert et al., 2007, citeret i REACH-registreringsdossieret).

Med hensyn til udviklingstoksicitet er der flere tilgængelige undersøgelser. I et prænatalt udviklingstoksicitetsstudie udført i henhold til OECD Test Guideline 414 i rotter (0, 100, 500, 1000 og 2000 ppm) var der indikationer på fostertoksicitet, idet fostrets kropsvægt var reduceret, og der blev observeret nogle skeletvariationer ved 1000 ppm og 2000 ppm, selvom det var sammenfaldende med toksicitet hos moderen og begrænset til tiden efter fravæning. NOAEL for teratogenicitet var 2000 ppm, 500 ppm for maternal toksicitet og udviklingstoksicitet (Saillenfait et al., 2003, citeret i REACH-registreringsdossieret). I et andet studie, der blev udført i overensstemmelse med OECD Test Guideline 415 i rotter, blev dyrene doseret ved 0, 100, 500 og 1000 ppm. NOEC for fostertoksicitet og maternal toksicitet var 100 ppm, da reduceret kropsvægt i forældregenerationen og reduceret overlevelse samt vægt af unger blev set ved 500 ppm og derved (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 2003). Virkningerne fra OECD Test Guideline 415-studiet kunne ikke reproducere i et OECD Test Guideline 416 to-generationstoksicitetsstudie, og der blev ikke observeret nogen negative reproduktions- og udviklingseffekter ved de testede doser: 0, 25, 100 og 500 ppm (Faber et al., 2006, citeret i REACH-registreringsdossieret).

ECHA's komité for risikovurdering (RAC) har evalueret de toksikologiske data om ethylbenzen og konkluderet, at stoffet ikke bør klassificeres som hudirriterende (RAC, 2012).

Den kritiske effekt og udledning af DNEL

Ifølge REACH-registreringsdossieret er den mest kritiske effekt af langvarig gentagen eksponering for ethylbenzen ototoksicitet. De humane data er ikke detaljerede nok til at udlede en DNEL. For den generelle befolkning er den kroniske DNEL for ototoksicitet ved indånding baseret på et toksicitetsstudie med gentagen dosering i rotter med en ekstrapoleret NOAEC på 114 ppm for ototoksicitet. I REACH-dossieret er NOAEC blevet justeret for absorption på 45% for rotter og human absorption efter indånding på 65%, eksperimentel indåndingsvarighed (6 timer/dag, 6 dage/uge) og miljømæssige eksponeringsforhold (24 timer/dag, 7 dage/uge). Det justerede udgangspunkt er således $114 \text{ ppm} \times 0,45/0,65 \times 6/24 \times 6/7 = 17 \text{ ppm}$. Der er anvendt en samlet vurderingsfaktor på 5 for forskelle inden for arten, svarende til DNEL på 3,4 ppm (15 mg/m³). Ifølge registreringsdossieret resulterer den effektspecifikke DNEL for ototoksicitet i den laveste DNEL for indånding (15,4 mg/m³) som derfor er anvendt i risikovurderingen. De vurderingsfaktorer, der er anvendt i registreringsdossieret, følger ikke ECHA's vejledning, og derfor er der anvendt reviderede vurderingsfaktorer i denne rapport. En samlet vurderingsfaktor på 50 er blevet anvendt på den justerede NOAEC på 17 ppm: 2,5 for forskelle mellem arter, 10 for forskelle inden for arter og 2 for subkronisk til kronisk, 1 for dosis-responsforhold og 1 for kvaliteten af databasen, hvilket resulterer i en DNEL på 0,34 ppm (1,5 mg/m³).

Den kroniske orale DNEL for den generelle befolkning præsenteret i REACH-dossieret er 1,6 mg/kg/dag, baseret på et 90-dages oralt toksicitetsstudie med gentagen dosis i rotter. NOAEL på 75 mg/kg lgv/dag er blevet justeret for 84 % oral absorption i rotter og 100 % i mennesker ($75 \text{ mg/kg lgv/dag} \times 0,84$), så udgangspunktet er 63 mg/kg lgv/dag. I REACH-dossieret anvendes en vurderingsfaktor på 4 for forskelle mellem arter, 5 for forskelle inden for arter, 2 for forskelle i eksponeringsvarighed, 1 for dosisrespons og 1 for databasens kvalitet. Dette fører til en DNEL på 1,6 mg/kg lgv/dag ved oral eksponering. På samme måde som for DNEL ved indånding er der ikke anvendt passende vurderingsfaktorer i registreringsdossieret. Derfor anvendes reviderede vurderingsfaktorer på 50 i denne vurdering: 2,5 for forskelle mellem arter, 10 for forskelle inden for arter og 2 for subkronisk til kronisk ekstrapolering. DNEL-værdien, der anvendes i denne rapport, er 1,3 mg/kg lgv/dag.

Der er ikke udledt DNEL-værdier for akut eksponering, og derfor vil de tilgængelige kroniske DNEL-værdier blive brugt i risikovurderingen i overensstemmelse med ECHA's vejledning R8. Hvad angår dermale effekter, er der ikke udledt DNEL-værdier i REACH-registreringsdossieret for denne eksponeringsvej. I betragtning af den potentielle systemiske effekt af dermal eksponering for ethylbenzen, anses det for relevant at udlede en kronisk dermal systemisk DNEL-værdi på samme måde som den orale DNEL-værdi udledes. Den dermale DNEL er sat til 1,3 mg/kg lgv/dag i denne rapport.

De identificerede DNEL-værdier er opsummeret i TABEL 4-4.

TABEL 4-4 DNEL-værdier for ethylbenzen.

DNEL-værdier	<u>Indånding</u> Systemiske effekter, kronisk eksponering: 1,5 mg/m³ NOAEC: 114 ppm Vurderingsfaktorer: 50 Undersøgelse udført i henhold til OECD Test Guideline 424 Mest sensitiv effekt: Ototoksicitet Akut eksponering: lav fare (ingen tærskel afledt) Lokale effekter: ingen fare identificeret	REACH registreringsdossier
Generel befolkning	<u>Derma</u> Systemiske effekter, kronisk eksponering: 1,3 mg/kg lgv/dag NOAEL: 75 mg/kg/lgv/dag Vurderingsfaktorer: 50 Undersøgelse i henhold til OECD Test Guideline 408 Mest sensitiv effekt: Hæmatologi, klinisk kemiske parametre, øget levervægt og hepatocellulær hypertrofi Lokale effekter: ingen fare identificeret	
	<u>Oral</u> Systemiske effekter, kronisk eksponering: 1,3 mg/kg lgv/dag NOAEL: 75 mg/kg/lgv/dag Vurderingsfaktorer: 50 Undersøgelse i henhold til OECD Test Guideline 408 Mest sensitiv effekt: Hæmatologi, klinisk kemiske parametre, øget levervægt og hepatocellulær hypertrofi Akut eksponering: ingen fare identificeret	

4.1.3 Naphthalen (CAS-nr. 91-20-3)

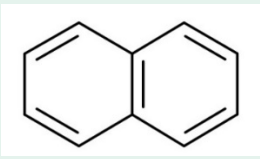
Klassificering

Naphthalen er et REACH-registreret stof med en harmoniseret klassificering under CLP som værende akut giftig (Acute Tox. 4 H302) og mistænkes for at være kræftfremkaldende (Carc. 2 H351).

Stoffets identitet og fysisk-kemiske egenskaber

De fysiske og kemiske egenskaber for naphthalen er beskrevet i TABEL 4-5.

TABEL 4-5 Identifikation og fysisk-kemiske egenskaber af naphthalen.

Parameter	Beskrivelse	Kilde
CAS	91-20-3	ECHA stofinformation
Strukturformel		ECHA stofinformation
Kemisk gruppe	Aromatiske kulbrinter	
Damptryk	10,5 Pa ved 25°C	REACH registreringsdossier
Molekylvægt	128,171 g/mol	REACH registreringsdossier
LogPow	3,7 ved 25,0 °C	REACH registreringsdossier
CLP klassificering	Acute Tox. 4 – H302 Carc. 2 – H351 Aquatic Acute 1 – H400 Aquatic Chronic – H410	ECHA C&L oversigt

Stoffets toksicitet

I REACH-registreringsdossieret er det beskrevet, at eksponering for naphthalen kan forårsage hæmolytisk anæmi, nasale læsioner og carcinogenicitet i næseepitelet (ECHA, Naphthalene). Der er rapporteret mindst 30 tilfælde af eksponering for naphthalen, der har forårsaget hæmolytisk anæmi hos mennesker efter eksponering gennem huden og munden. Den hæmolytiske anæmi kan være dødelig, især for nyfødte (ECB, 2013, citeret i REACH-registreringsdossieret).

I et EPA OPP 81-3 4-ugers indåndingsstudie med rotter kunne der ikke identificeres en lokal NOAEL, da der blev observeret tegn på proliferative reparationer i næsens olfaktoriske epitel i alle dosisgrupper (1, 3, 10, 29, 71 ppm) med effekter observeret ved den laveste testkoncentration på 1 ppm eller 5,24 mg/m³ (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 1993). Anatomien i de øvre luftveje hos rotter og mennesker er imidlertid forskellig, og det hævdes i dossieret, at forskellene mellem arterne gør det usikkert, hvor relevante de observerede effekter i rotter, er for mennesker.

Naphthalen mistænkes for at være kræftfremkaldende baseret på data fra dyr. Respiratoriske epitel-adenomer og olfaktoriske epitel-neuroblastomer blev set i et toårigt indåndingsstudie hvor carcinogenicitet blev undersøgt i rotter doseret 6 timer/dag, 5 dage/uge ved koncentrationer på 0, 10, 30 og 60 ppm (ikke udført i henhold til nogen retningslinjer for tests) (NTP, 2000, citeret i REACH-registreringsdossieret). Et andet 2-årigt indåndingsstudie med mus, der fik 0, 10, 30 ppm 6 timer/dag, 5 dage/uge, viste også tegn på carcinogenicitet, da forekomsten af pulmonale alveolære/bronchiolære adenomer var øget hos hunmus (NTP, 1992). Tumorerne blev kun udviklet, hvor der også fandt ikke-neoplastiske inflammatoriske forandringer sted; derfor menes tumorerne at være forårsaget af kronisk vævsskade, og virkningsmekanismen konkluderes at være via en ikke-genotoksisk mekanisme (ECHA, 2018 (CoRAP)).

Der er ingen menneskelig evidens for naphthalen-induceret carcinogenicitet (Rhombert et al., 2010, citeret i REACH-registreringsdossieret). I dossieret konkluderes det, at det er usandsynligt, at naphthalen vil forårsage tumorer efter irritation af luftvejene hos arbejdere.

Virkningsmåden og relevansen for mennesker af disse virkninger er blevet vurderet, både i monografien om naphthalen fra IARC (IARC, 2002) og i CoRAP-rapporten om naphthalen (ECHA, 2018). I IARCs monografi om naphthalen rapporteres det, at lungetumorer, der observeres hos mus, er dosisafhængige og specifikke for Clara-celler (IARC, 2002). Dette understøttes af en anden undersøgelse, der viser, at eksponering for naphthalen forårsager negative effekter på det bronkiolære epitel hos mus, mere præcist Clara-cellerne og cilierede celler, mens rotter og hamstere er ufølsomme over for denne effekt (Plopper, 1992). Den foreslåede mekanisme for den kræftfremkaldende effekt er, at mus har en højere metaboliseringsrate af naphthalen, hvilket medfører en højere celleomsætning og tumorer. Der er ikke observeret lungetumorer hos rotter, hvilket er i overensstemmelse med den foreslåede mekanisme. Hos mennesker er den maksimale metaboliseringsrate i lungemikrosomer ca. 10-100 lavere end hos mus (IARC, 2002). I CoRAP-rapporten om naphthalen konkluderes det, at de lungetumorer, der er fundet hos mus, ikke anses for at være relevante for mennesker. Klassificeringen som kræftfremkaldende i kategori 2 er baseret på resultaterne i rotter, som sandsynligvis er opstået via en ikke-genotoksisk mekanisme (ECHA, 2018).

En 90-dages dermal toksicitetsundersøgelse med gentagen dosis i rotter udført i henhold til OECD Test Guideline 411 er tilgængelig i REACH-registreringsdossieret. Naphthalen viste ingen effekter på rotter behandlet dermalt i 5 dage/uge, 13 uger ved doser på 0, 100, 300 og 1000 mg/kg dag, og NOAEL var 1000 mg/kg lgv/dag (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 1986).

Den kritiske effekt og udledning af DNEL

Den kritiske effekt for naphthalen er beskadigelse af næse- og lugtepitel, hvilket medfører carcinogenicitet via en ikke-genotoksisk mekanisme. De foreslåede DNEL-værdier anses derfor for at være tilstrækkelige til at beskytte mod de identificerede farer. Der er ingen officielle DNEL-værdier tilgængelige i REACH-dossieret for den generelle befolkning. For arbejdere er der udledt DNEL-værdier for indånding og for dermal eksponering. Da der ikke kunne udledes nogen NOAEL fra rotteindåndingsstudiet beskrevet ovenfor, er den tilgængelige DNEL-værdi for indånding baseret på den nuværende EU-dækkende vejledende grænseværdi for erhvervsmæssig eksponering (IOELV) på 50 mg/m³ (8-timers TWA), som anvendes i Danmark og flere andre europæiske lande. I overensstemmelse med ECHA REACH Guidance R.8, kan en IOELV bruges som en DNEL for samme eksponeringsvej og varighed. Historisk set antages de erhvervsmæssige eksponeringsniveauer at have været højere end 50 mg/m³, men der er ingen rapporter om, at naphthalen har induceret olfaktorisk epitelskade hos arbejdere. Til risikovurdering i denne rapport blev DNEL-værdier for den generelle befolkning udledt baseret på det datasæt, der blev brugt til DNEL for arbejdere. En yderligere vurderingsfaktor på 2 er blevet anvendt for at tage højde for variation mellem underpopulationer, som beskrevet i vejledningsdokumenter (ECHA, 2012). De data, der bruges til at udlede IOELV, er dog ikke beskrevet tilstrækkeligt i dossieret, og relevansen og kvaliteten af dataene kan derfor ikke vurderes. Ikke desto mindre bruges IOELV i stedet for den tilgængelige NOAEL i dossieret, da det resulterer i en lavere DNEL. Da DNEL for indånding hos arbejdere er baseret på IOELV, anvendes der ikke yderligere vurderingsfaktorer for dosis-respons-forholdet, forskelle i eksponeringsvarighed, mellem arter, inden for arter og for kvaliteten af hele databasen. For at kompensere for de resterende usikkerheder er der tilføjet en vurderingsfaktor på 2, hvilket resulterer i en DNEL for arbejdere på 25 mg/m³. Dette er i

tråd med konklusionerne i CoRAP-rapporten, som konkluderer, at den nuværende IOELV bør revideres (ECHA, 2018). Værdien på 25 mg/m³ (5 ppm) anses af registranten for at være tilstrækkelig til at beskytte arbejdstagere mod hæmolytisk anæmi, skader på næse- og lugtepitel og dermed ikke-genotoksisk carcinogenicitet efter indånding. Ved at bruge de samme data til at udlede DNEL for den generelle befolkning og ved at tilføje en yderligere vurderingsfaktor på 2, resulterer i en samlet vurderingsfaktor på 4. DNEL for den generelle befolkning ved indånding bliver således 12,5 mg/m³.

I REACH-dossieret er der beregnet to dermale DNEL-værdier for arbejdere, hvoraf den laveste er baseret på ILV for indånding på 50 mg/m³, hvilket resulterer i en DNEL på 3,57 mg/kg lgv/dag. Dette er ikke i overensstemmelse med ECHA-vejledning R.8, hvor IOELV kun må erstatte DNEL for den samme eksponeringsvej. Selvom en sådan tilgang genererer en lavere DNEL, er konceptet ikke fuldt ud acceptabelt, og udledning af dermal DNEL for den generelle befolkning i den aktuelle vurdering følger ECHA's standardmetode. Den anden DNEL-værdi beregnet i dossieret var baseret på et OECD Test Guideline 411 rotestudie (0, 100, 300, 1000 mg/kg) med en NOAEL på 1000 mg/kg/dag (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 1986). Ved at anvende vurderingsfaktorer på 4 for allometrisk skalering fra rotte til menneske, 2,5 for forskelle mellem arter, 5 for forskelle inden for arter, 2 for forskelle i eksponeringsvarighed og 1 for dosisresponsforhold, er den samlede vurderingsfaktor 100, og der udledes en DNEL-værdi på 10 mg/kg. I dossieret er det dog beskrevet, at det er usikkert, om DNEL-værdien er tilstrækkelig til at beskytte mod hæmolytisk anæmi. For at kompensere for usikkerheder i datasættet anbefaler ECHA-vejledning R.8, at der anvendes en ekstra vurderingsfaktor fra sag til sag. Dette blev ikke gjort i REACH-dossieret for naphthalen, men i dette projekt blev der anvendt en ekstra vurderingsfaktor på 2 for at tage højde for usikkerhederne i forbindelse med hæmolytisk anæmi. De anvendte vurderingsfaktorer er 4 for allometrisk skalering fra rotte til menneske, 2,5 for forskelle mellem arter, 10 for forskelle inden for arter, 2 for forskelle i eksponeringsvarighed, 1 for dosis-respons-forhold og 2 for yderligere usikkerheder. Den samlede vurderingsfaktor er 400, og der udledes en DNEL-værdi på 2,5 mg/kg lgv/dag.

Da der ikke er nogen oral DNEL for den generelle befolkning tilgængelig fra registranten, er undersøgelsesresultatet fra den dermale OECD Test Guideline 411-undersøgelse med en NOAEL på 1000 mg/kg/dag blevet brugt til at udlede en DNEL for denne rapport. De anvendte vurderingsfaktorer er 4 for allometrisk skalering fra rotte til menneske, 2,5 for forskelle mellem arter, 10 for forskelle inden for arter, 2 for forskelle i eksponeringsvarighed, 1 for dosis-responsforhold og en yderligere faktor på 2 for yderligere usikkerheder. Den samlede vurderingsfaktor er 400, og der genereres en DNEL-værdi på 2,5 mg/kg lgv/dag.

DNEL-værdier er opsummeret i TABEL 4-6.

TABEL 4-6 DNEL-værdier for naphthalen.

DNEL-værdier	<u>Indånding</u>	REACH Registreringsdossier
	Systemisk og lokal kronisk eksponering: 12,5 mg/m³	
	Vejledende grænseværdi: 50 mg/m ³	
	Vurderingsfaktor: 4	
	DNEL afledt af IOELV (EU og USA), baseret på menneskelig erfaring	
Generel befolkning	Mest sensitiv effekt: kræftfremkaldende egenskaber	
	Akuteksponering: lav fare (ingen tærskel afledt)	
	<u>Dermal</u>	
	Systemisk kronisk eksponering: 2,5 mg/kg lgv/dag	
	Mest sensitiv effekt: ingen kritiske effekter identificeret	
	NOAEL: 1000 mg/kg/lgv	
	Vurderingsfaktorer: 400	
	undersøgelse i henhold til OECD Test Guideline 411	
	Akut eksponering: lav fare (ingen tærskel afledt)	
	Mest sensitiv effekt: akut toksicitet	
	Lokale effekter:	
	Kronisk eksponering: ingen fare identificeret	
	Mest sensitiv effekt: sensibilisering	
	Akut eksponering: ingen fare identificeret	
	Mest sensitiv effekt: hudirritation/ætsning	
	<u>Oral</u>	
	Systemisk og lokal kronisk eksponering: 2,5 mg/kg lgv/dag	
	Mest sensitiv effekt: DNEL afledt af dermal NOAEL, ingen kritiske effekter	
	NOAEL: 1000 mg/m ³	
	Vurderingsfaktorer: 400	
	Undersøgelse i henhold til OECD Test Guideline 411	

4.1.4 Kolofonium (CAS-nr. 8050-09-7)

Klassificering

Kolofonium er en UVCB, en kompleks kombination afledt af træ, især fyrretræ, og består primært af resinsyrer og modificerede resinsyrer såsom dimerer og decarboxylerede resinsyrer. Det har en harmoniseret klassificering under CLP som et hudsensibiliserende (Skin Sens. 1 H317). Det har ikke været muligt at finde de data, der lå til grund for CLH-registreringen, eller nogen beslutning fra processen via ECHA's hjemmeside eller RAC's hjemmeside. Ifølge Karlberg et al. (1999) blev den harmoniserede klassificering af stoffet besluttet i 1993, men der blev ikke givet flere detaljer (Karlberg et al., 1999). En litteratursøgning blev udført for at identificere data, der var relevante for hudsensibilisering, ved hjælp af både PubMed og Google med søgetermer som "rosins", "colophony", "8050-09-7" samt "skin sensitization" i søgningen, men yderligere oplysninger blev ikke fundet.

Stoffets identitet og fysiske-kemiske egenskaber

De fysiske og kemiske egenskaber for kolofonium er beskrevet i TABEL 4-7.

TABEL 4-7 Identifikation og fysisk-kemiske egenskaber af kolofonium.

Parameter	Beskrivelse	Kilde
CAS	8050-09-7	ECHA stofinformation
Strukturformel	Ikke tilgængelig	ECHA stofinformation
Kemisk gruppe	Resin	
Damptryk	0,006 kPa ved 25 °C	ECHA stofinformation, REACH registreringsdossier
Molekylvægt	ca. 302 g/mol	REACH registreringsdossier
LogPow	3,0 til 6,2 i medier uden pH-buffer og 1,9 til 7,7 i medier justeret til pH 2	REACH registreringsdossier
CLP klassificering	Skin sens. 1 – H317	ECHA C&L oversigt

Stoffets toksicitet

I REACH-registreringsdossieret er der flere *in vivo* hudsensibiliseringstest til rådighed for både kolofonium og hydrogeneret kolofonium og dets salte, som alle konkluderer, at stoffet har et lavt potentiale for at forårsage hudsensibilisering. En af de centrale lokale lymfeknude assayer (OECD Test Guideline 429) på mus viste sensibilisering ved eksponering for en blanding af resinsyrer, kolofoniumsyrer, hydrogeneret, kaliumsalte i koncentrationer på 5, 10 og 25%. Den højeste testkoncentration, 25%, resulterede i et stimuleringsindeks ≥ 3 , og blandingen anses derfor for at være sensibiliserende (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 2005). Flere andre hudsensibiliseringsundersøgelser af blandingen og analoger i kategorien har imidlertid vist negative resultater. Registranten tvivler derfor på pålideligheden af det positive resultat. I REACH-dossieret argumenteres der for, at de hudsensibiliserende egenskaber er knyttet til oxidationsprodukter og ikke til selve kolofonium. Dette understøttes også af offentliggjort litteratur (Karlberg et al., 1999). En NICNAS-rapport (2016) udgivet af den australske myndighed konkluderer også, at hudsensibiliseringspotentialet er relateret til oxidationsprodukter af kolofonium. I denne rapport betragtes kolofonium derfor ikke som hudsensibiliserende i overensstemmelse med disse argumenter.

Undersøgelser af akut oral og dermal toksicitet viste ingen akutte toksiske virkninger, og LD50 var >2.000 mg/kg/lgv for begge eksponeringsveje (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 2010 og 2009). Der findes ingen undersøgelser af akut toksicitet ved indånding. Kolofonium har et damptryk på 0,006 kPa ved 25 °C hvilket, baseret på definitionen i EU's direktiv om industrielle emissioner⁷, betragtes som ikke-flygtigt. Indåndingseksponering af kolofonium anses derfor for usandsynlig.

Den kritiske effekt og udledning af DNEL

På grund af begrænsede tilgængelige data for stoffet og intet defineret udgangspunkt kunne der ikke udledes en DNEL for den aktuelle risikovurdering (TABEL 4-8). Der blev søgt efter data i både de formidlede oplysninger fra REACH-registreringsdossieret, i offentligt tilgængelige artikler samt oplysninger fra nationale myndigheder, men ingen relevante data kunne findes.

⁷ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32010L0075>

TABEL 4-8 DNEL-værdier for kolofonium.

DNEL-værdier	<u>Indånding</u> Faren er ukendt, men vurderes som ikke relevant, da der ikke forventes nogen eksponering.	REACH Registreringsdossier
Generel befolkning	<u>Dermal</u> Systemisk: ingen fare identificeret Lokal: ingen fare, hvis hudsensibiliserende effekt kun tilskrives oxideret produkt	
	<u>Oral</u> Systemisk/lokal: ingen fare identificeret	

4.1.5 Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) (CAS-nr. 556-67-2)

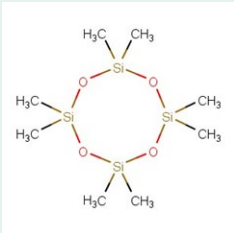
Klassificering

D4 er en cyklisk, flygtig methylsiloxan med fire siloxangrupper. Det er et kemikalie, der produceres i store mængder i EU, og som har flere anvendelser, f.eks. som monomerer til fremstilling af silikonepolymerer eller i produkter, der bruges af den almindelige befolkning og fagfolk, f.eks. kosmetiske produkter, lægemidler og rengøringsprodukter til husholdningen (ECHA, 2023d). D4 har en harmoniseret klassificering under CLP for "mistænkt for at skade forplantningsevnen" (Repr. 2 H361f).

Stoffets identitet og fysisk-kemiske egenskaber

De fysiske og kemiske egenskaber for D4 er beskrevet i TABEL 4-9.

TABEL 4-9 Identifikation og fysisk-kemiske egenskaber af D4.

Parameter	Beskrivelse	Kilde
CAS	556-67-2	ECHA stofinformation
Strukturformel		ECHA stofinformation
Kemisk gruppe	Organosilicium	
Damptryk	0,132 kPa ved 25 °C	REACH registreringsdossier
Molekylvægt	296,616 g/mol	REACH registreringsdossier
LogPow	6,98 ved 21.7 °C	REACH registreringsdossier
CLP klassificering	Repr. 2 – H361f Aquatic chronic 1 – H410	ECHA C&L oversigt

Stoffets toksicitet

I REACH-registreringsdossieret er der flere undersøgelser af reproduktionseffekter for D4 (ECHA, Octamethylcyclotetrasiloxane). I det vigtigste to-generations indåndingsstudie for reproduktionstoksicitet, udført i henhold til EPA OPPTS 870.3800 Guideline (sammenlignelig med OECD Test Guideline 416), blev rotter doseret 6 timer/dag, 7 dage/uge ved 0, 70, 300, 500 og 700 ppm. NOAEC for reproduktionstoksicitet og generel toksicitet var 300 ppm, baseret på reducerede fertilitetsindekser, reducerede levende kuld størrelser og reduceret kropsvægtsøgning (Siddiquie et al., 2007 og WIL Research Laboratories Inc, 2001, citeret i REACH-registreringsdossieret). Andre undersøgelser har vist, at effekten på fertiliteten er forbundet med eksponering omkring ægløsningsfasen, mere præcist at D4-eksponering øger forekomsten af forsinket/undertrykt præovulatorisk LH-stigning og ægløsning (Dow Corning Corporation, 2002 og WIL Research Laboratories Inc, 1998, citeret i REACH-registreringsdossieret). Registranten hævder, at disse virkninger muligvis ikke anses for at være relevante for mennesker. Uanset hvad, vil de observerede effekter være begrænset til kvinder og specifikt til ægløsningsfasen.

D4 anses for at være hormonforstyrrende ifølge CeHoS (Dansk Center for Hormonforstyrrende Stoffe), baseret på en undersøgelse, der screenede for hormonforstyrrende egenskaber, hvor det blev konkluderet, at D4 har stærk evidens for østrogen aktivitet og negative effekter forbundet med hormonforstyrrelser (Hass, 2017).

Bivirkninger er blevet observeret i et 24-måneders kombineret toksicitets- og carcinogenicitetsstudie med gentagen dosering via indånding i rotter, udført i henhold til EPA OPPTS 870.4300 Guideline (sammenlignelig med OECD Test Guideline 453). Rotterne blev behandlet 6 timer/dag, 5 dage/uge med 0, 10, 30, 150 og 700 ppm. Eksponering ved den højeste testdosis på 700 ppm forårsagede en stigning i antallet af endometrieadenomer og en stigning i endometriehyperplasi i livmoderen. For kræftfremkaldende virkninger var NOAEC 150 ppm hos hunner og ≥ 700 ppm hos hanner. NOAEC for generel toksicitet og lokale luftvejseffekter var 150 ppm eller 1820 mg/m^3 , baseret på fund af kronisk nefropati og effekter i næsehulen (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 2004).

Den kritiske effekt og udledning af DNEL

Den mest kritiske systemiske effekt er toksicitet ved gentagen dosering og irritation af luftvejene. Irritation af luftvejene efter gentagen eksponering giver den laveste DNEL, og derfor betragtes det som den mest kritiske effekt til risikokarakterisering.

Den kroniske DNEL for indånding er 13 mg/m^3 , baseret på et 24-måneders toksicitets- og carcinogenicitetsstudie med gentagen dosering i rotter. NOAEC for indånding på 1820 mg/m^3 blev modificeret for at korrigere for den eksperimentelle eksponeringsvarighed (fra 6 timer/dag til 24 timer/dag) og doseringsfrekvens (fra 5 dage til 7 dage), hvilket resulterede i en NOAEC på 325 mg/m^3 . DNEL er udledt i henhold til ECHA's REACH-vejledning, hvor en samlet vurderingsfaktor på 25 er blevet anvendt på den modificerede NOAEC. En vurderingsfaktor på 2,5 blev anvendt til at justere for forskelle mellem arterne og 10 for forskelle inden for arterne.

DNEL for den orale eksponeringsvej er $3,7 \text{ mg/kg lgv/dag}$, baseret på eksponeringsvej-ekstrapolering fra toksicitets- og carcinogenicitetsstudiet med 24 måneders gentagen dosering via indåndning. NOAEC for indånding på 1820 mg/m^3 blev justeret for doseringshyppighed (5 dage til 7 dage) og åndedrætsvolumen hos rotter (24 timer: $1,15 \text{ mg/kg lgv}$). Den justerede NOAEC for den orale vej er derfor $373,75 \text{ mg/kg lgv/dag}$. For at udlede DNEL anvendes en samlet vurderingsfaktor på 100; 4 for forskelle mellem arterne (allometrisk skalering), 2,5 for andre forskelle mellem arterne og 10 for forskelle inden for arterne.

For akutte effekter er der ikke identificeret nogen farer.

Det blev ikke anset for relevant at bestemme en dermal DNEL-værdi, da den dermale absorption af D4 er mindre end 1%, og ingen farlige effekter er blevet identificeret i de dermale studier.

De identificerede DNEL-værdier er opsummeret i TABEL 4-10.

TABEL 4-10 DNEL-værdier for D4.

DNEL-værdier	<u>Indånding</u> Systemisk og lokale kroniske effekter: 13 mg/m^3	REACH Registreringsdossier
Generel befolkning	Mest sensitiv effekt: irritation af luftvejene NOAEC: 1820 mg/m^3 , modificeret til 325 mg/m^3 Vurderingsfaktorer: 25 DNEL afledt af kronisk toksicitets- og kræftfremkaldende undersøgelse ved indånding udført i lighed med OECD Test Guideline 453 Akut eksponering: ingen fare identificeret	
	<u>Dermal</u> Ingen fare identificeret	
	<u>Oral</u> Systemisk kroniske effekter: $3,7 \text{ mg/kg lgv/dag}$ NOAEC: 1820 mg/m^3 (ekstrapolation fra inhalationsundersøgelsen), modificeret til $373,75 \text{ mg/kg lgv/dag}$ Vurderingsfaktorer: 100 DNEL afledt af kronisk toksicitets- og carcinogenicitetsstudie ved indånding udført i lighed med OECD Test Guideline 453 Mest sensitiv effekt: irritation af luftvejene Akut eksponering: ingen fare identificeret	

4.1.6 4-Methylpentan-2-on, MIBK (CAS-nr. 108-10-1)

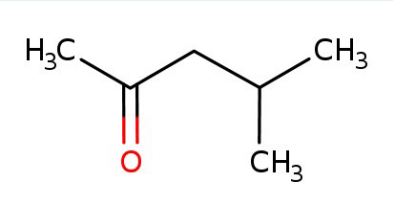
Klassificering

4-methylpentan-2-on (MIBK) er et stof med én bestanddel. MIBK har en harmoniseret klassificering under CLP og mistænkes for at fremkalde kræft (Carc. 2 H351), kan forårsage dødsghed eller svimmelhed (STOT SE 3 H336), forårsager alvorlig øjenirritation (Eye Irrit. 2 H319) og er skadelig ved indånding (Acute Tox. 4 H332).

Stoffets identitet og fysisk-kemiske egenskaber

De fysiske og kemiske egenskaber for MIBK er beskrevet i TABEL 4-11.

TABEL 4-11 Identifikation og fysisk-kemiske egenskaber af 4-methylpentan-2-on.

Parameter	Beskrivelse	Kilde
CAS	108-10-1	ECHA stofinformation
Strukturformel		ECHA stofinformation
Kemisk gruppe	Keton	
Damptryk	2,64 kPa ved 25 °C	REACH registreringsdossier
Molekylvægt	100,159 g/mol	REACH registreringsdossier
LogPow	1,9 ved pH 6,7 (temperatur ikke givet)	REACH registreringsdossier
CLP klassificering	Carc. 2 – H351 Eye Irrit. 2 – H319 Acute Tox. 4 – H332 STOT SE 3 – H336	ECHA C&L oversigt

Stoffets toksicitet

En litteratursøgning blev udført for at identificere data, der var relevante for kræftfremkaldende egenskaber, ved hjælp af både PubMed og Google med søgeord som "4-methylpentan-2-one", "Methyl isobutyl ketone", "MIBK" eller "108-10-1" i søgningen.

To 2-årige indåndingsstudier af carcinogenicitet og kronisk toksicitet for rotter og mus er tilgængelige i REACH-registreringsdossieret. Undersøgelserne blev udført i henhold til OECD Test Guideline 451, og rotterne og musene blev eksponeret for MIBK i koncentrationer på 0, 450, 900 og 1800 ppm 6 timer/dag, 5 dage/uge i to år. I rotteforsøget blev der observeret neoplastiske og ikke-neoplastiske læsioner i nyrene ved doser på 900 og 1800 ppm. Mens der hos mus blev observeret hepatocellulære adenomer og carcinomer ved 900 og 1800 ppm. En NOAEC på 1840 mg/m³ for rottestudiet og 1843 mg/m³ for musestudiet blev udledt for neoplastiske og ikke-neoplastiske læsioner (Stout et al., 2008, citeret i REACH-registreringsdossieret). Baseret på de tilgængelige data fra disse undersøgelser er der ingen tegn på genotoksiske virkninger for MIBK. Den menneskelige relevans af resultaterne i rotter og mus kunne ikke udelukkes, og i IARC-rapporten blev det konkluderet, at MIBK muligvis er kræftfremkaldende for mennesker (IARC, 2013). ECHA's udvalg for risikovurdering (RAC) offentliggjorde i september 2019 en udtalelse, der foreslog en harmoniseret klassificering af MIBK som kræftfremkaldende i kategori 2. Forskellige virkningsmåder blev undersøgt, og nogle var ikke relevante for mennesker, mens andre kunne være det. Baseret på de tilgængelige data konkluderede RAC, at 4-methylpentan-2-on sandsynligvis ikke er genotoksisk, men bør klassificeres som mistænkt for at være kræftfremkaldende (Carc Cat 2).

Der findes nogle undersøgelser af frivillige forsøgspersoner og arbejdere. Arbejdere udsat for MIBK har klaget over hovedpine, mavepine, kvalme og opkastning efter eksponering op til 500 ppm i 20-30 min/dag (Linari et al., 1964 og Armeli et al., 1968, citeret i REACH-registreringsdossieret). Der findes tre undersøgelser med frivillige mennesker. I en af undersøgelserne viste personer, der blev udsat for den højeste testdosis (200 mg/m³) i to timer, symptomer på træthed og virkninger på centralnervesystemet (Iregren et al., 1993, citeret i REACH-registreringsdossieret).

Den kritiske effekt og udledning af DNEL

Den mest kritiske effekt ved eksponering for MIBK er carcinogenicitet, som sandsynligvis virker via en ikke-genotoksisk virkningsmekanisme. I nærværende rapport anses de DNEL-værdier, der beskytter mod nyreeffekter, derfor også for at være beskyttende mod kræft. I REACH-registreringsdossieret præsenteres forskellige udgangspunkter for den samme eksponeringsvej med både en IOEL-værdi og en NOAEL-værdi som udgangspunkt. For nemheds skyld og for at fokusere på de data, der genererer de laveste DNEL-værdier i denne rapport, bruges data fra nyreeffekter, der ses i OECD 451-studiet, som udgangspunkt.

DNEL-værdien for indånding er afledt af NOAEC på 1840 mg/m³ i OECD Test Guideline 451-undersøgelsen med rotter (0, 1840 mg/m³, 2680 mg/m³ og 7360 mg/m³ i 2 år, 6 timer/dag, 5 dage/uge). Ved at justere for eksponeringens varighed for den generelle befolkning (6 h/24 h, 5 d/7 d) er den justerede NOAEC 328 mg/m³. De vurderingsfaktorer, der er anvendt i registreringsdossieret, følger ikke ECHA's vejledning, og derfor er der anvendt reviderede vurderingsfaktorer i denne rapport. Ved at anvende en revideret samlet vurderingsfaktor på 25 til NOAEC på 328 mg/m³, udledes en DNEL ved indånding på 13 mg/m³. De anvendte vurderingsfaktorer er: 1 for allometrisk skalering fra rotte til menneske, 2,5 for resterende forskelle mellem arter, 10 for forskelle inden for arter og 1 for forskelle i eksponeringsvarighed og 1 for dosis-respons-forhold. Denne DNEL er mere beskyttende end registrantens beregnede DNEL og er derfor brugt i risikovurderingen i dette projekt.

Udgangspunktet for både den dermale og orale DNEL-beregning er den justerede NOAEC på 328 mg/m³ fra OECD Test Guidance No 451 kronisk indåndingsstudie i rotter. Ved hjælp af ECHA's omregningsligning baseret på rotters åndedrætsvolumen (ECHA, 2012) blev den orale NOEL på 95 mg/kg IgV udledt (328 mg/m³ x 0.29 m³/kg IgV). Der blev anvendt en samlet vurderingsfaktor på 100 i henhold til ECHA's standarder: vurderingsfaktorer på 4 for allometrisk skalering fra rotte til menneske, 2,5 for forskelle mellem arter, 10 for forskelle inden for arter, 1 for forskelle i eksponeringsvarighed og 1 for dosis-respons-forhold. Den samlede vurderingsfaktor er 100, hvilket resulterede i både en dermal og en oral DNEL på 0,95 mg/kg IgV.

De identificerede DNEL er opsummeret i TABEL 4-12.

TABEL 4-12 DNEL-værdier for 4-metylpentan-2-on.

DNEL-værdier		REACH Regis- treringsdos- sier
Generel be- folkning	<u>Inhalation</u>	
	Systemisk og lokale kroniske effekter:	
	13 mg/m³	
	NOAEC: 328 mg/m ³	
	Vurderingsfaktorer: 25	
	DNEL afledt af studie udført i henhold til OECD Test Guideline 451	
	Mest sensitiv effekt: kræftfremkaldende egenskaber	
	Akut eksponering: 155.2 mg/m ³	
	<u>Dermal</u>	
	Systemiske kroniske effekter: 0,95 mg/kg IgV/dag	
	NOAEC: 328 mg/m ³	
	Vurderingsfaktorer: 100	
	DNEL afledt af studie udført i henhold til OECD Test Guideline 451	
	Akut eksponering: ingen fare identificeret	
	Lokale effekter kronisk eksponering: fare ukendt	
	Akut eksponering: ingen fare identificeret	
	<u>Oral</u>	
	Systemiske kroniske effekter: 0,95 mg/kg IgV/dag	
	NOAEC: 328 mg/m ³	
	Vurderingsfaktorer: 100	

4.1.7 4-Metylpentan-2-on-oxim (CAS-nr. 105-44-2)

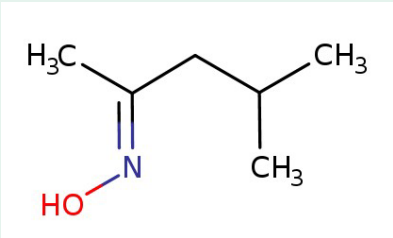
Klassificering

4-metylpentan-2-on-oxim har en anmeldt klassificering og mærkning i henhold til CLP-kriterierne. Forskellige klassificeringer er blevet anmeldt i klassificerings- og mærkningsfortegnelsen. Virksomheder, der fremstiller og/eller importerer stoffet, har meddelt, at det er skadeligt ved indtagelse (Acute Tox. 4 H302), forårsager hudirritation (Skin Irrit. 2 H315) og øjenirritation (Eye Irrit. 2 H319).

Stoffets identitet og fysiske-kemiske egenskaber

De fysiske og kemiske egenskaber for 4-metylpentan-2-on-oxim er beskrevet i TABEL 4-13.

TABEL 4-13 Identifikation og fysisk-kemiske egenskaber af 4-methylpentan-2-on oxim.

Parameter	Beskrivelse	Kilde
CAS	105-44-2	ECHA stofinformation
Strukturformel		ECHA stofinformation
Kemisk gruppe	Oxim	
Damptryk	80 Pa ved 20 °C 113 Pa ved 25 °C	REACH registreringsdossier
Molekylvægt	115,17 g/mol	REACH registreringsdossier
LogPow	1,54 ved 20,0 °C	REACH registreringsdossier
Rapporteret CLP klassificering	Acute Tox. 4 – H302 Skin Irrit. 2 – H315 Eye Irrit. 2 – H319	ECHA C&L oversigt

Stoffets toksicitet

I REACH-registreringsdossieret for 4-methylpentan-2-on-oxim er det beskrevet, at et akut oralt toksicitetsstudie i rotter udført svarende til OECD Test Guideline 402 resulterede i en LD50 $\geq 1,5$ ml/kg lgv, svarende til 1333,5 mg/kg lgv baseret på stoffets massefylde på 889 kg/m³ (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 1991). Anæmi blev observeret hos hanrotter i middel og høj dosis (0,75 og 1,5 ml/kg) og hos nogle hunrotter, hvilket understøttes af mikroskopiske ændringer i milten og retikulocytose. NOEL for hunrotter var 0,15 ml/kg (134 mg/kg lgv), den laveste dosisgruppe, mens der ikke kunne fastsættes nogen NOEL for hanrotter. Det er beskrevet, at stoffet er klassificeret som en akut oral toksisk kategori 4, som en forsigtighedstilgang.

Et hudirritationsstudie på seks kaniner udført i overensstemmelse med OECD Test Guideline 404 viste, at den anvendte dosis på 0,5 ml 4-methylpentan-2-on-oxim forårsagede irriterende effekter på de behandlede dyr. For et dyr var erytemet ikke reversibelt inden for 14 dage, og det gennemsnitlige primære dermale irritationsindeks blev beregnet til at være 3,6 (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 1990). Stoffet opfylder ikke kriterierne for klassificering som hudirriterende i henhold til CLP-forordningen, da kriteriet om, at mindst 2 ud af 3 forsøgsdyr skal have en gennemsnitlig score på $\geq 2,3$ - $\leq 4,0$, ikke er opfyldt. Med hensyn til øjenirritation opfyldte stoffet kriterierne for klassificering af øjenirritationskategori 2 i henhold til CLP, baseret på et *in vivo* øjenirritations-/ætsningsstudie i kanin.

En reproduktionstoksicitetsundersøgelse (0, 10, 30 og 100 mg/kg lgv/dag) i rotter, svarende til OECD Test Guideline 415, er tilgængelig i dossieret (unavngiven undersøgelsesrapport i REACH-registreringsdossieret, 2009). Der blev ikke set nogen reproduktionstoksiske effekter, hverken i forældredyrenes reproduktionsorganer eller i deres reproduktionsevne. Der var heller ingen resultater af reproduktionstoksicitet eller negative effekter i F1-generationen, men det er vigtigt at bemærke, at kun lave doser blev testet. Forældretoksicitet såsom histopatologiske fund i milten og hæmosiderose i den højeste dosisgruppe (100 mg/kg lgv) blev anset for at være behandlingsrelateret.

Den kritiske effekt og udledning af DNEL

Der er ikke udledt DNEL-værdier i REACH-dossieret for stoffet. I denne rapport tages der derfor udgangspunkt i de histopatologiske fund i OECD Test Guideline 415-studiet, og DNEL-værdierne udledes på baggrund af NOAEL på 30 mg/kg lgv/dag.

DNEL-værdien for indånding er udledt i overensstemmelse med ECHA's vejledning (ECHA, 2012) med NOAEL på 30 mg/kg lgv/dag som udgangspunkt. Den anvendte samlede vurderingsfaktor er 44,41, som er baseret på den allometriske skaleringsfaktor (1/0,38^{0,67}) og resterende forskelle (2,5) og en faktor på 10 for variationer inden for arten i forbrugergruppen. Den afledte DNEL for indånding for forbrugere er derfor 0,68 mg/m³.

For de orale og dermale DNEL-værdier er den samlede vurderingsfaktor, der anvendes her, 100: 10 for forskelle mellem arter (4 for allometrisk skalering af rotter til mennesker og 2,5 for resterende forskelle) og 10 for forskelle inden for arter i den generelle befolkning, 1 for forskelle i eksponeringens varighed, 1 for dosisrespons og 1 for databasens kvalitet. Den orale DNEL er 0,3 mg/kg lgv/dag i henhold til ECHA's vejledning (ECHA, 2012).

Det er værd at bemærke, at klassificeringen af stoffet 4-methylpentan-2-on-oxim er baseret på begrænset tilgængelig information. En af de "mindre" oximer, butanon-oxim (CAS-nr. 96-29-7), har en harmoniseret klassificering som Carc. 1B, STOT RE 2 og Skin Sens. 1, og der kan være en risiko for, at også større oximer har en lignende fareprofil. Da den eneste tilgængelige genetiske toksicitetsundersøgelse er en *in vitro* genmutationsundersøgelse i bakterier ("Ames-test"), og der ikke findes noget kronisk kræftstudie, kan denne effekt ikke evalueres fuldt ud. Baseret på de begrænsede oplysninger kunne en read-across til strukturelt beslægtede stoffer være en mulighed, selvom det ikke er muligt inden for rammerne af dette projekt.

De DNEL-værdier er opsummeret i TABEL 4-14.

TABEL 4-14 DNEL-værdier for 4-methylpentan-2-on-oxim.

DNEL-værdier	Indånding	REACH Registreringsdossier
Generel befolkning og arbejdere	Systemiske kroniske effekter: 0,68 mg/m³ NOAEL: 30 mg/kg lgv/dag Vurderingsfaktorer: 44,41 DNEL afledt fra undersøgelser i lighed med OECD Test Guideline 415 Mest sensitiv effekt: histopatologiske ændringer	
	<u>Dermal</u> Systemiske kroniske effekter: 0,3 mg/kg lgv/dag NOAEL: 30 mg/kg lgv/dag Vurderingsfaktorer: 100 DNEL afledt fra undersøgelser i lighed med OECD Test Guideline 415 Lokale effekter, hudirritation: data ikke tilstrækkelig til at udlede DNEL	
	<u>Oral</u> Systemiske kroniske effekter: 0,3 mg/kg lgv/dag NOAEL: 30 mg/kg/lgv Vurderingsfaktorer: 100 DNEL afledt af undersøgelser i lighed med OECD Test Guideline 415 Mest sensitiv effekt: histopatologiske ændringer	

4.2 Vurdering af eksponering af menneskers sundhed

Når forbrugere, dvs. ikke-professionelle brugere, anvender bundmaling på deres lystbåde, er det relevant at overveje flere forskellige aktiviteter, hvor potentiel eksponering for farlige stoffer i malingen kan forekomme. Disse aktiviteter, eller scenarier, dækker påføring, 'efter-påføring' (f.eks. rengøring af værktøj) og bortskaffelse eller fjernelse af malingen.

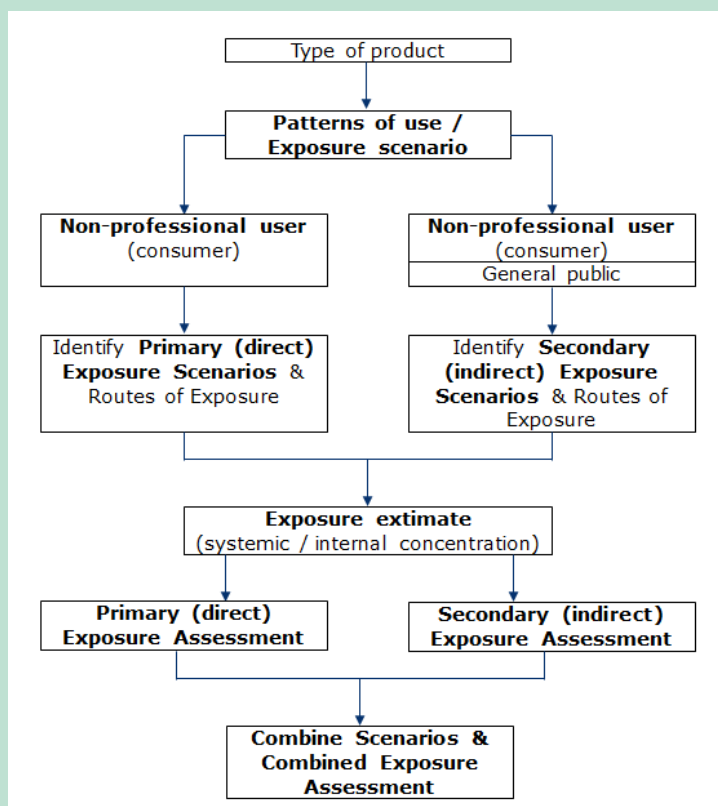
Som beskrevet i ECHA's vejledning om metoder til eksponering af biocider for menneskers sundhed (ECHA, 2017b) er der udviklet harmoniserede vurderingsmetoder til mange anvendelser af biocidholdige produkter. Vejledningen indeholder tekniske detaljer om den harmoniserede tilgang til eksponeringsvurderinger og er baseret på de tekniske noter til vejledning om eksponering, der blev udviklet i den tidligere tekniske implementering af direktivet om biocidholdige produkter (BPD 98/8/EC) (ECHA, 2015). I nærværende vurdering blev det aftalt med Miljøstyrelsen at anvende den samme metode til eksponeringsvurdering, som anvendes til vurdering af biocider. De tilgængelige vejledninger om biocidholdig bundmaling blev derfor brugt som grundlag for denne eksponeringsvurdering, da de biocidfrie bundmalinger skulle risikovurderes ved at anvende de samme eksponeringsscenarier, som bruges til bundmalinger, der indeholder aktive biocidbestanddele.

Generelt er følgende parametre vigtige for at kunne estimere eksponeringen af mennesker:

- 1) Produktets sammensætning
- 2) Tilsigtet brug af produktet
- 3) Hvad er brugsmønsteret - hvem er brugeren; hvor meget - hvor ofte - hvilket udstyr bruges?
- 4) Hvilke opgaver skal dækkes - påføring - efter påføring
- 5) Hvem kan ellers blive eksponeret - under brug - efter brug - varighed

- 6) Eksponeringsvej - på/gennem huden - indånding – indtagelse
- 7) Eksponeringsmængde - vej og optagelse

En oversigt over arbejdsgangen for eksponeringsvurderingen for biocidholdige produkter er vist i FIGUR 4-1.



FIGUR 4-1 En oversigt over den generelle arbejdsgang for eksponeringsvurderingen beskrevet for biocidholdige produkter, også anvendt i denne risikovurdering, billede modificeret fra ECHA (2017b).

Alle disse parametre kan evalueres ved hjælp af en trinvis tilgang. Eksponeringsvurderingen kan derfor forfines ved hjælp af metoder på højere trin, hvor det er relevant.

For mange biocidholdige produkter er der aftalt harmoniserede vurderingsmetoder, som præsenteres i ECHA-dokumentet "Biocides human health exposure methodology" (ECHA, 2015), hvoraf en er brugen af bundmaling. I dette projekt følger eksponeringsvurderingen af biocidfrie bundmalinger for den generelle befolkning de foruddefinerede scenarier, der er tilgængelige for biocidholdige produkter. Den primære bruger er en forbruger, der udfører årlig vedligeholdelse af en lystbåd. Småbørn, der utilsigtet kommer i kontakt med malingen, når de leger på stedet, er også taget i betragtning. I dette projekt blev standardscenarierne for generel befolkningsanvendelse fulgt. Trin 1 vurderingen giver den worst-case vurdering for hver identificeret eksponering. For forbrugernes brug af bundmaling antages det, at der ikke bruges personlige værnemidler, og en worst-case varighed er blevet anvendt i overensstemmelse med anbefalingerne fra ECHA Biocidal Products Committee Ad hoc Working Group on Human Exposure.

4.2.1 Eksponeringsveje

Generelt er tre primære potentielle eksponeringsveje relevante for mennesker ved brug af malingsprodukter, og disse er: hudkontakt, indånding og indtagelse.

Eksponering ved hudkontakt

Dermal eksponering er en væsentlig eksponeringsvej for maling, især fordi forbrugerne ikke regelmæssigt bruger passende personlige værnemidler, når de håndterer malingen (ECHA, 2015).

Når der forekommer hudkontakt med maling, er absorptionen af stoffer i malingen meget afhængig af de fysisk-kemiske egenskaber, såsom molekylvægt og lipofilitet. I trin 1 vurderingen anvendes 100% optagelse som worst-case scenarie. Hvis der er behov for forbedringer i trin 2 vurderingen, kan stofspecifikke data eller afskæringsværdier ved

en molekylvægt på 500 og log P-værdier < -1 eller > 4 bruges til at fastsætte en generel værdi på 10% dermal absorption som en konservativ standardabsorptionsfaktor (ECHA, 2017b).

Eksponering ved indånding

Afhængigt af anvendelsen kan eksponering ved indånding i nogle tilfælde blive den dominerende eksponeringsvej for flygtige stoffer eller støv. Det er derfor relevant at overveje de fysisk-kemiske egenskaber af de stoffer, der er udvalgt til risikovurdering. Flygtige stoffer kan generere potentiel eksponering, mens der for ikke-flygtige kemikalier kan ses bort fra indåndingsvejen. Afhængigt af luftvejenes beskaffenhed, især den fine struktur i alveolerne, der er ansvarlig for gasudvekslingen mellem blod og luft, kan op til 100 % af det inhalerede stof være biotilgængeligt. Som et standard worst-case scenarie er 100 % absorption anvendt for indåndingsvejen til eksponeringsvurderingen i dette projekt. Ved indånding af støv er det vigtigt at have en vis indsigt i partikelstørrelsesfordelingen af det genererede støv, da grovere partikler aflejres i de øvre luftveje og sluges (ECHA, 2017b). Hvis sådanne data ikke er tilgængelige, betragtes et worst-case scenarie med 100% eksponering for støv.

Oral eksponering – indtagelse

Denne eksponeringsvej dækker den mængde af stoffet, der kommer ind i munden fra andre aktiviteter end indånding, f.eks. hånd-til-mund-aktiviteter. I risikovurderingen af bundmalingerne i dette projekt anses oral eksponering ikke for at være en væsentlig eksponeringsvej for voksne, men for småbørn, der leger tæt på de malede både. I eksponeringsvurderingen for småbørn rører småbørn ved malede både og overfører maling fra to fingre, der er helt dækket af maling, til munden. Modellen antager desuden, at 100 % af den indtagne maling absorberes, som et worst-case scenarie (ECHA, 2017b).

4.2.2 Eksponeringsscenarier

Udvalget for biocidholdige produkter under ECHA har udviklet anbefalinger til, hvordan flere anvendelser af biocidholdige produkter modelleres. Dette er beskrevet i ECHA-dokumentet "Biocides human health exposure methodology" (ECHA, 2015). Disse eksponeringsscenarier bruges til eksponeringsvurdering af biocidholdige produkter og er derfor relevante at anvende også i den aktuelle vurdering af biocidfrie produkter for at muliggøre en sammenligning af risiciene fra disse to typer produkter. De vigtigste veje for menneskers eksponering for stoffer fra brugen af de udvalgte biocidfrie bundmalinger er angivet i TABEL 4-15 nedenfor:

TABEL 4-15 Relevante eksponeringsveje for menneskelig eksponering.

Eksponeringsvej	Primær (direkte) eksponering		Sekundær (indirekte) eksponering	
	Professionel brug ^a	Forbrugerbrug	Professionel brug ^a	Generel ^a offentlighed
Indånding	n/a	Ja	n/a	Nej
Dermal	n/a	Ja	n/a	Ja
Oral	n/a	Nej	n/a	Ja

^a Da bundmalingsprodukterne er til forbrugerbrug, er professionel brug ikke en del af vurderingen.

^a Omfatter andre personer end dem, der direkte håndterer produktet. Værst tænkeligt scenarie er anvendt, da småbørn er en af de mest følsomme underpopulationer i den brede offentlighed.

Fire relevante eksponeringsscenarier for mennesker er blevet identificeret inden for rammerne af dette projekt, der fokuserer på brugen af bundmaling til lystbåde. Scenarierne er forudindstillede og beskrevet i vejledningsdokumenter, se TABEL 4-16 nedenfor for referencer.

TABEL 4-16 Oversigt over eksponeringsscenarier, der er relevante for bundmaling.

Eksponeringsscenarie nr.	Scenarie navn	Reference
1	Børstning og rullemaling af bundmaling på underside af små både, udendørs	(ECHA, 2016)
2	Udvaskning af en pensel, som er brugt til at påføre maling	(HEEG, 2010)
3	Fjernelse af udtjent bundmalinger fra skrog før genmaling	(ECHA, 2002)
4	Småbørns eksponering	(ECHA, 2015)

Den trinvis tilgang til eksponering, der præsenteres i ECHA's biocidvejledning (ECHA, 2017b), vil blive anvendt, og de mere generiske indstillinger vil blive brugt i det første trin. ECHA's ad hoc-arbejdsgruppe om menneskelig eksponering har udarbejdet standardværdier for mennesker til brug ved eksponeringsvurdering af biocidholdige produkter (ECHA, 2017a). Disse standardværdier præsenteres i TABEL 4-17 og anvendes i eksponeringsvurderingsberegningerne i dette projekt.

TABEL 4-17 Standardværdier for kropsvægt, håndområder og indånding.

	Småbørn (1 til < 2 år) uanset køn	Voksne uanset køn
Kropsvægt	10 kg	60 kg
Hænder (håndflader og ryg på begge hænder)	230,4 cm ³	820 cm ²
Indånding	1,26 m ³ /time	1,25 m ³ /time

Den maksimale koncentration af hvert SoC, som beskrevet i kapitel 3, bruges som inputdata til de forskellige eksponeringsscenarier. I de fleste tilfælde er oplysningerne fra sikkerhedsdatabladet hovedkilde, se typiske koncentrationer i TABEL 3-1 til TABEL 3-4. Naphthalen, for eksempel, er ikke en bevidst tilsat ingrediens, men anses for at være en del af kulbrinter, C10, aromater, <1% naphthalen (CAS 1189173-42-9). Ifølge det relevante SDS indeholder malingen maksimalt 5-10% af kulbrintestoffet med CAS 1189173-42-9; derfor er maksimalt 1% af den bestanddel, der er til stede i en koncentration på op til 10% af malingsproduktet, naphthalen. Det maksimale indhold af naphthalen i malingsproduktet er derfor 0,1%.

Primær eksponering af mennesker

Det primære eksponeringsscenarie for ikke-biocid bundmaling til lystbåde beskriver forbrugeren, der aktivt håndterer malingsproduktet. Den tilsigtede brug af forbrugerproduktet er i fokus, men også andre rimeligt forudsigelige anvendelser bør dækkes i separate scenarier. Der er tre hovedscenarier, som er relevante for primær eksponering af mennesker:

- 1) Påføring af malingen med pensel eller rulle
- 2) Aktiviteter efter påføring såsom rengøring og vedligeholdelse af udstyr og værktøj
- 3) Fjernelse af "gammel" maling før ny maling

Scenarier for forbrugereksponeering forudsætter ikke, at forbrugeren læser eller følger brugsanvisningen. Derfor forventes det ikke, at der anvendes personlige værnemidler, og det bør heller ikke antages i den forfinede (trin 2) risikovurdering for den generelle befolkning (ECHA, 2015). På den anden side forventes hyppigheden og/eller varigheden af forbrugernes brug at være meget lavere sammenlignet med professionelle.

Eksponeringsscenarie 1: Pensel- og rullemalning af bundmaling på undersiden af små både, udendørs

En af hovedaktiviteterne ved brug af bundmaling på en fritidsbåd er påføring af malingen på bunden af båden. Denne aktivitet indebærer en potentiel høj risiko for direkte kontakt med malingen, da den håndteres direkte fra emballagen eller en malingsbakke og påføres ved hjælp af en pensel eller rulle. Metodedokumentet 'Biocides Human Health Exposure Methodology' (ECHA, 2016) indeholder tekniske detaljer om en harmoniseret tilgang til eksponeringsvurderinger og giver generiske værdier for bundmaling i brug med densiteter på mellem 1,25 og 2 g/ml (ECHA, 2015). I dette projekt har nogle af malingerne en lavere densitet sammenlignet med referenceværdien fra metodedokumentet. Modellen anses ikke desto mindre for at være gyldig til brug for angivelse af eksponeringsværdier i trin 1-vurderingen. Afhængigt af anvendelsen kan de generiske værdier dog under- eller overestimere eksponeringen, da produkter med lavere densitet kan have en tendens til at danne dråber, når der males, mens maling med højere densitet kan have en større tendens til at dryppe fra penslen eller rullen, når der males over hovedhøjde.

De relevante eksponeringsveje for forbrugeren er via huden og indånding gennem håndtering og under påføring. Dette scenarie dækker den tid, det tager at male en lystbåd, inklusive forberedelsen (dvs. omrøring af produktet), og (hvis der males med rulle) omhældning til en malingsbakke samt den tid, det tager at rydde op på stedet. Den nødvendige tid varierer afhængigt af bådens størrelse, men i henhold til standardscenariet for biocider antages det, at det tager 120 minutter at male bunden af båden. Når rengøringstiden tages i betragtning, forventes den samlede varighed at være 132 minutter (ECHA, 2015a). Udgangspunktet for scenariet er udendørs, hvor forbrugeren ikke bærer personlige værnemidler såsom kemikalieresistente handsker. I standardscenariet er omgivelserne udendørs, hvilket vil være repræsentativt for de fleste tilfælde. Der er ikke noget standardiseret scenarie, der beskriver indendørs brug. De vejledende eksponeringsværdier, der er offentliggjort i ECHA's metodedokument, anvendes derfor i eksponeringsvurderingen (TABEL 4-18). Det bemærkes, at usikkerheden er høj for håndeksponering, mens usikkerheden for krops- og indåndingseksponering er moderat (HEEG, 2008). Den maksimale koncentration af hvert SoC, som rapporteret i kapitel 3, anvendes i eksponeringsvurderingen.

Afhængigt af brugerens position vil den dermale eksponering variere. Ved maling over hovedhøjde kan malingen dryppe ned på hænderne under påføringen. Malingens tendens til at dryppe afhænger af bundmalingsproduktets viskositet og densitet. Rengøring eller aftørring af hænderne er ikke medtaget i vurderingen på trin 1.

TABEL 4-18 Inputdata brugt til eksponeringsscenarie (ES) 1.

	Parameter	Værdi	Enhed
Eksponeringsparametre, der er specifikke for ES 1	Vejledende hudeksponering af hænder	76,6	mg/min
	Vejledende hudeksponering af kroppen	30,7	mg/min
	Total vejledende hudeksponering	107,3	mg/min
	Indåndingseksponering af maling	0,05	mg/m ³
	Scenariets varighed	132	min/dag
	Hudabsorption (lag 1 worst-case)	100	%
Generelle eksponeringsparametre	Kropsvægt	60	kg
	Indåndingsrate	0,021	m ³ /min

Trin 1 eksponeringsvurdering for hud- og indåndingsvejene beregnes som følger:

- 1) Systemisk eksponering via huden, udtrykt i enheden mg/kg lgv/dag:

Eksponering ved hudkontakt

$$= \frac{(Total\ vejledende\ dermal\ eksponering * SoC\ koncentration\ i\ maling * hudabsorption) * varighed\ af\ scenarie}{kropsvægt}$$

- 2) Systemisk eksponering via indånding, udtrykt i enheden mg/kg lgv/dag:

Eksponering ved indånding

$$= \frac{(Indåndingseksponering\ af\ maling * SoC\ koncentration\ i\ maling) * indåndingsrate * varighed\ af\ scenarie}{kropsvægt}$$

- 3) Lokal eksponering ved indånding, udtrykt i enheden mg/m³ er den værdi, der er angivet i TABEL 4-18.

Hvis risikovurderingen viser, at risikoen ikke kan kontrolleres, skal eksponeringsscenariet forfines i en trin 2 vurdering. Enten kan stofspecifikke data om hudabsorption bruges til at forfine eksponeringsvurderingen, eller eksponeringsvurderingsværktøjer på et højere niveau, såsom RISKOFDERM, eller lignende værktøjer, der er tilgængelige fra ECHA ⁸, kan bruges.

En oversigt over resultaterne fra eksponeringsberegningerne for alle SoC i dette projekt er opsummeret i TABEL 4-19.

⁸https://echa.europa.eu/documents/10162/19680902/calculator_riskofderm_enl.xls/9e0c3fa8-4764-4a18-95f9-8fbccf3acf2a

TABEL 4-19 Resultater for trin 1 eksponeringsberegninger for ES 1 Pensel- og rulle-maling af bundmaling på undersiden af små både, udendørs.

Stof	Koncentration af SoC i maling*	Eksponeringsvej	Trin 1 eksponeringsvurdering	Enhed
Solvent naphtha	50%	Dermal, kortvarig	118,03	mg/kg lgv/dag
		Indånding, kortvarig lokal	0,025	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,001	mg/kg lgv/dag
		Oral	Ikke relevant	
Ethylbenzen	5%	Dermal, kortvarig	11,80	mg/kg lgv/dag
		Indånding, kortvarig lokal	0,003	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,0001	mg/kg lgv/dag
		Oral, kortvarig	Ikke relevant	
Naphthalen	0.1%	Dermal, systemisk	0,24	mg/kg lgv/dag
		Indånding, kortvarig lokal	0,00005	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,000002	mg/kg lgv/dag
		Oral, kortvarig	Ikke relevant	
Kolofonium	25%	Dermal, lokal	59,02	mg/kg lgv/dag
		Indånding, kortvarig lokal	0,01	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,001	mg/kg lgv/dag
		Oral, kortvarig	Ikke relevant	
Octamehtylcyclotrisiloxan	0.3%	Dermal, systemisk	0,71	mg/kg lgv/dag
		Indånding, kortvarig lokal	0,0002	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,000007	mg/kg lgv/dag
		Oral, kortvarig	Ikke relevant	
4-methylpentan-2-on (MIBK)	15%	Dermal, systemisk	35,41	mg/kg lgv/dag
		Indånding, kortvarig lokal	0,008	mg/m ³
		Indånding, kort varig systemisk	0,0003	mg/kg lgv/dag
		Oral, kortvarig	Ikke relevant	
4-methylpentan-2-on oxim	2%	Dermal, systemisk	4,72	mg/kg lgv/dag
		Indånding, kortvarig lokal	0,001	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,00005	mg/kg lgv/dag
		Oral, kortvarig	Ikke relevant	

* Hovedsageligt baseret på information i sikkerhedsdatabladet (SDS) om bundmaling produkter, se information i kapitel 2. For 4-methylpentan-2-on-oxim, blev der anvendt en afrundet værdi baseret på GC-MS analyseresultaterne for 38F (1,7% 4-methylpentan-2-on-oxim) og 28F (1,9% for 2-hexanon-oxim).

Eksponeringsscenarie 2: Udvaskning af en pensel, der har været brugt til at påføre maling med

HEEG har udviklet et scenarie til at estimere den potentielle eksponering af huden på hænderne under rengøring af penslen, der er brugt til maling, som illustreret i TABEL 4-20. Et worst-case scenarie blev anvendt for ikke-vandbase-rede malinger, idet det antages, at malingen har en densitet på 1 g/ml (ECHA, 2015). Ved vandbaseret maling rengøres værktøjet normalt under rindende vand fra en vandhane. Det rindende vand renser så både værktøjet og eventuel maling, der forurener brugerens hænder.

Ved rengøring af en pensel, der bruges til ikke-vandbaseret maling, antager eksponeringsmodellen, at der bruges en stor pensel (10 x 10 x 2 cm), svarende til et volumen på 200 ml. Efter brug antages det, at en ottendedel (1/8) af penselvolumenet er maling, dvs. 25 ml. En måde at rengøre en pensel på er ved at dyppe og hvirvle den rundt i en beholder med opløsningsmiddel. Rengøringen antages at ske i tre trin, hvor der hver gang bruges frisk opløsningsmiddel på mindst 400 ml, hvilket resulterer i en 10-fold fortynding af resterne i penslen. Efter hvert trin antages det, at personen, der renser penslen, klemmer den med hånden for at fjerne så meget opløsningsmiddel som muligt, hvilket

resulterer i, at 50 % af det forurenede opløsningsmiddel potentielt dækker hånden. Det antages dog også, at penslen pakkes ind i en klud eller et stykke papir, før den klemmes sammen med hånden. Dette resulterer i, at 90% af det forurenede opløsningsmiddel absorberes af kluden. Denne proces antages at blive gentaget maksimalt tre gange. Den maksimale koncentration af hvert stof, der giver anledning til bekymring, tages også i betragtning i eksponeringsvurderingen (HEEG, 2010).

Dette dermale eksponeringsscenarie bygger på en worst-case antagelse om, at al forurening forbliver på hænderne ved aktivitetens afslutning og dermed er tilgængelig for hudabsorption. De inputdata, der er brugt til eksponeringsscenarie 2, er vist i TABEL 4-20 (HEEG, 2010).

TABEL 4-20 Inputdata brugt til eksponeringsscenarie 2.

	Parameter	Værdi	Enhed
Eksponeringsparametre, der er specifikke for ES 2	Volumen af penslen	200	ml
	Volumen af maling, der er tilbage i penslen efter maling (1/8 of 200 ml = 25 ml)	25	ml
	Densitet af maling (worst-case situation)	1500	mg/ml
	Vægt af maling, der er tilbage i penslen efter maling = volumen af maling, der er tilbage på penslen efter maling (ml) x densitet af maling (mg/ml)	37500	mg
	Minimumvolumen af hver vaskeopløsning	400	ml
	Procentdel af SoC tilbage i penslen efter hvert rengøringsstrin	10	%
	Procentdel af SoC presset fra pensel til klud	50	%
	Mængden af SoC absorberet i klud	90	%
	Mængden af SoC-forurenende hænder fra klud	10	%
Generelle eksponeringsparametre	hudabsorption (worst-case situation)	100	%
	Kropsvægt	60	kg

Trin 1 systemisk eksponering ved hudkontakt for udvaskning af pensler beregnes idet der tages højde for fortynding af SoC gennem tre rengøringsrunder. I HEEG-dokumentet er der en Excel-baseret beregner til systemisk eksponering (HEEG, 2010). Et eksempel, der viser et udtræk fra beregneren anvendt på opløsningsmidlet naphtha, er tilgængeligt i Bilag 3.

Resultaterne fra eksponeringsberegningerne for alle SoC i dette projekt er opsummeret i TABEL 4-21 nedenfor.

TABEL 4-21 Resultater for trin 1 eksponeringsberegninger for eksponeringsscenarie 2 Udvaskning af en pensel, som er brugt til at påføre en maling.

Stof	Koncentration af SoC i maling*	Eksponeringsvej	Trin 1 eksponeringsvurdering	Enhed
Solvent naphtha	50%	Dermal, kortvarig	1,64	mg/kg lgv/dag
Ethylbenzen	5%	Dermal, kortvarig	0,16	mg/kg lgv/dag
Naphthalen	0,1%	Dermal, kortvarig	0,003	mg/kg lgv/dag
Kolofonium	25%	Dermal, kortvarig	0,8	mg/kg lgv/dag
Octametylcyclotetrasiloxan	0,3%	Dermal, kortvarig	0,01	mg/kg lgv/dag
4-methylpentan-2-on (MIBK)	15%	Dermal, kortvarig	0,5	mg/kg lgv/dag
4-methylpentan-2-on-oxim	2%	Dermal, kortvarig	0,1	mg/kg lgv/dag

*Hovedsageligt baseret på information i sikkerhedsdatabladet (SDS) om bundmaling produkter, se information i kapitel 2.

Eksponeringsscenarie 3: Fjernelse af udtjente bundmaling fra skrog før genmaling

I 2002-versionen af Technical Notes for Guidance (ECHA, 2002) er der givet et eksempel på et eksponeringsscenarie, der dækker forbrugere, som fjerner udtjente bundmaling fra skrog før genmaling, opsummeret i TABEL 4-22. I dette eksempel er der gjort følgende antagelser for at vurdere eksponeringen fra fjernelse af udtjent bundmaling ved hjælp af håndholdt eller motordrevet værktøj. Der forventes ingen personlige værnemidler til opgaven med en anslået varighed på to timer én dag om året. Eksponeringsmodellen dækker kun indånding af støv, fordi støv antages ikke blive absorberet via huden. De inputdata, der anvendes til eksponeringsscenarie 3, er vist i TABEL 4-22 (ECHA,

2002). Den anslåede eksponering for støv er 10 mg/m³, hvor koncentrationen af SoC i det tørrede malingsprodukt skal tages i betragtning. Når malingen tørrer, vil opløsningsmidlerne fordampe fra den våde maling, hvilket resulterer i en højere koncentration af ikke-flygtige SoC i den tørrede maling sammenlignet med den våde maling. Koncentrationen af SoC i tør maling blev estimeret på forskellige måder, afhængigt af om et SoC er flygtigt eller ej. For opløsningsmidler som ethylbenzen og solvent naphtha indikerer analysen kun lave restkoncentrationer i den tørrede maling. For ethylbenzen og xylen, som er et sporstof for solvent naphtha, viser analyseresultaterne kun minimale koncentrationer < 0,02% i den tørrede maling. For ikke-VOC-stoffer, såsom kolofonium og 4-methylpentan-2-on-oxim, blev SoC-koncentrationerne i SDS-dokumenterne genberegnet baseret på oplysningerne om VOC-indholdet i hver enkelt maling i henhold til deres SDS.

TABEL 4-22 Inputdata brugt til eksponeringsscenarie 3.

	Parameter	Værdi	Enhed
Eksponeringsparametre, der er specifikke for ES 3	Eksponering ved indånding	10	mg/m ³
	Scenariets varighed	2	timer
	Indåndingsrate	1,26	m ³ /time
	Procentdel af SoC absorberet ved indånding (worst-case situation)	100	%
Generelle eksponeringsparametre	Kropsvægt	60	kg

Trin 1 eksponeringsvurdering for indåndingsvejene beregnes som følger:

Systemisk eksponering via indånding, udtrykt i enheden mg/kg lgv/dag

$$= \frac{(\text{indåndingseksponering af maling} * \text{SoC koncentration i maling}) * \text{indåndingshastighed} * \text{varighed af scenarie}}{\text{kropsvægt}}$$

En oversigt over resultaterne fra eksponeringsberegningerne for alle SoC i dette projekt er vist i TABEL 4-23 nedenfor.

TABEL 4-23 Resultater for trin 1 eksponeringsberegninger for eksponeringsscenarie 3 Fjernelse af udtjent bundmaling fra skrog før genmaling.

Stof	Koncentration af SoC i tør maling*	Eksponeringsvej	Trin 1 eksponeringsvurdering	Enhed
Solvent naphtha	0,06%	Indånding, kortvarig lokal	0,01	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,0002	mg/kg lgv/dag
Ethylbenzen	0,02%	Indånding, kortvarig lokal	0,002	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,0001	mg/kg lgv/dag
Naphthalen	0,02%	Indånding, kortvarig lokal	0,002	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,001	mg/kg lgv/dag
Kolofonium	36%	Indånding, kortvarig lokal	3,6	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,2	mg/kg lgv/dag
Octamethylcyclotetra-siloxan (D4)	0,2%	Indånding, kortvarig lokal	0,02	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,001	mg/kg lgv/dag
4-methylpentan-2-on (MIBK)	0,05%	Indånding, kortvarig lokal	0,005	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,0002	mg/kg lgv/dag
4-methylpentan-2-on-oxim	2%	Indånding, kortvarig lokal	0,2	mg/m ³
		Indånding, kortvarig systemisk	0,008	mg/kg lgv/dag

*Hovedsageligt baseret på information i sikkerhedsdatabladet (SDS) om bundmaling produkter (kapitel 2) eller analyser af resterende VOC i tørret maling (kapitel 3).

Sekundær eksponering af mennesker

Personer kan også blive eksponeret uden bevidst at bruge produkterne selv, og offentligheden kan derfor blive utilsigtet påvirket af kemikalier både under og efter deres faktiske brug. Sådanne utilsigtede eksponerede personer kan

omfatte voksne, spædbørn såvel som børn, afhængigt af scenariet. Erfaringen viser, at eksponering af børn efter påføring kan være den vigtigste eksponering for et biocidholdigt stof, fordi børn er en følsom undergruppe (ECHA, 2017b). Småbørns sekundære eksponering for bundmaling er derfor taget i betragtning i risikovurderingen af bundmaling.

Eksponeringsscenarie 4: Eksponering af småbørn

Da børn kan komme i kontakt med bundmaling, når de leger et sted, hvor lystbåde males og opbevares, offentliggjorde ECHA i 2015 et scenarie til dækning af denne potentielle eksponering (ECHA, 2015), vist i TABEL 4-24. Scenariet er modelleret med småbørn og dækker eksponering via både hud og mund (hånd-til-mund). Scenariet dækker to underscenerier:

- 1) Eksponering for våd maling
 - a. Dermal eksponering
 - b. Oral eksponering gennem hånd-til-mund overførsel
 - c. Kombineret eksponering
- 2) Eksponering for tørret maling
 - a. Dermal eksponering
 - b. Oral eksponering gennem hånd-til-mund overførsel
 - c. Kombineret eksponering

Vurderingen af eksponering for våd maling er baseret på mængden af maling, der bruges til at male båden, malings tæthed og koncentrationen af de farlige stoffer i malingen. De inputdata, der anvendes til eksponeringsscenarie 4:1 og 4:2, er vist i TABEL 4-24 og TABEL 4-26 (ECHA, 2015).

TABEL 4-24 Inputdata brugt til eksponeringsscenarie 4:1 Våd maling.

	Parameter	Værdi	Enhed
Eksponeringsparametre, der er specifikke for ES 4:1	Påføringsmængde for våd maling	0,013	ml maling/cm ²
	Densitet af maling (worst-case situation)	1,5	g/ml
	Overførselskoefficient for våd maling fra behandlet overflade til hånden	50	%
	Samlet areal af småbørns hænder i kontakt med den våde maling (100% håndflader på begge hænder)	115,2	cm ²
	Hudabsorption (worst-case situation)	100	%
	Overførbar del af maling fra hånd til mund (for våd maling) = to fingre	10	%
	Oral absorption (worst-case situation)	100	%
Generelle eksponeringsparametre	Småbørn kropsvægt	10	kg

Et eksempel, der viser, hvordan eksponeringsvurderingen af våd maling udføres, findes i Bilag 4. Resultaterne fra beregningerne af eksponeringen for våd maling for alle SoC i dette projekt er opsummeret i TABEL 4-25.

TABEL 4-25 Resultater for trin 1 eksponeringsberegninger for eksponeringsscenarie 4:1 Småbørns eksponering for våd maling.

Stof	Koncentration af SoC i maling*	Eksponeringsvej	Trin 1 eksponering	Enhed
Solvent naphtha	50%	Dermal, kortvarig	0,06	mg/kg IgV/dag
		Oral, kortvarig	0,006	mg/kg IgV/dag
Ethylbenzen	5%	Dermal, kortvarig	0,01	mg/kg IgV/dag
		Oral, kortvarig	0,001	mg/kg IgV/dag
Naphthalen	0,1%	Dermal, kortvarig	0,0001	mg/kg IgV/dag
		Oral, kortvarig	0,00001	mg/kg IgV/dag
Kolofonium	25%	Dermal, kortvarig	0,03	mg/kg IgV/dag
		Oral, kortvarig	0,003	mg/kg IgV/dag
Octamehtylcyclotetra-siloxan	0,3%	Dermal, kortvarig	0,00003	mg/kg IgV/dag
		Oral, kortvarig	0,00003	mg/kg IgV/dag
4-methylpentan-2-on (MIBK)	15%	Dermal, kortvarig	0,02	mg/kg IgV/dag
		Oral, kortvarig	0,002	mg/kg IgV/dag
4-methylpentan-2-on-oxim	2%	Dermal, kortvarig	0,002	mg/kg IgV/dag
		Oral, kortvarig	0,0002	mg/kg IgV/dag

*Hovedsageligt baseret på information i sikkerhedsdatabladet (SDS) om bundmaling produkter, se information i kapitel 2.

For det andet underscenarie af eksponeringsscenariet for småbørn beregnes eksponering via tørret maling, som opsummeret i TABEL 4-26. Vurderingen af eksponering for tør maling er baseret på mængden af maling, der er brugt til at male båden, malingens tæthed og koncentrationen af de farlige stoffer i den tørret maling. Koncentrationen af SoC i tørmaling estimeres på samme måde som beskrevet i eksponeringsscenarie 3.

TABEL 4-26 Inputdata brugt til eksponeringsscenarie 4:2 Tør maling

	Parameter	Værdi	Enhed
Eksponeringsparametre, der er specifikke for ES 4:2	Påføringsmængde for våd maling	0,013	ml maling/cm ²
	Densitet af maling (worst-case situation)	1,5	g/ml
	Overførselskoefficient for tør maling fra behandlet overflade til hånd	3	%
	Samlet areal af småbørns hænder i kontakt med den tørrede maling (40% af håndflader på begge hænder)	46,08	cm ²
	Hudabsorption (worst-case situation)	100	%
	Overførbar del af maling fra hånd til mund (for tør maling)	50	%
	Oral absorption (worst-case situation)	100	%
Generelle eksponeringsparametre	Småbørn kropsvægt	10	kg

Et eksempel, der viser, hvordan eksponeringsvurderingen af våd maling udføres, findes i Bilag 5. Resultaterne fra eksponeringsberegningerne for våd maling for alle SoC i dette projekt er opsummeret i TABEL 4-27.

TABEL 4-27 Resultater for trin 1 eksponeringsberegninger for eksponeringsscenarie 4:2 Småbørns eksponering for tør maling.

Stof	Koncentration af SoC i tør maling	Eksponeringsvej	Trin 1 eksponering	Enhed
Solvent naphtha	0,06%	Dermal, kortvarig	0,000001	mg/kg Igvdag
		Oral, kortvarig	0,0001	mg/kg Igvdag
Ethylbenzen	0,02%	Dermal, kortvarig	0,0000004	mg/kg Igvdag
		Oral, kortvarig	0,0002	mg/kg Igvdag
Naphthalen	0,02%	Dermal, kortvarig	0,0000005	mg/kg Igvdag
		Oral, kortvarig	0,00002	mg/kg Igvdag
Kolofonium	36%	Dermal, kortvarig	0,001	mg/kg Igvdag
		Oral, kortvarig	0,05	mg/kg Igvdag
Octamehtylcyclotetra-siloxan	0,2%	Dermal, kortvarig	0,000004	mg/kg Igvdag
		Oral, kortvarig	0,0002	mg/kg Igvdag
4-methylpentan-2-on (MIBK)	0,05%	Dermal, kortvarig	0,000001	mg/kg Igvdag
		Oral, kortvarig	0,0001	mg/kg Igvdag
4-methylpentan-2-on-oxim	2%	Dermal, kortvarig	0,0001	mg/kg Igvdag
		Oral, kortvarig	0,003	mg/kg Igvdag

4.3 Risikovurdering for forbrugere

Grundlaget for at karakterisere risikoen for menneskers sundhed er at sammenligne de afledte referenceværdier (DNEL-værdier) for stoffets kritiske toksicitetseffekter med eksponeringsniveauerne i de identificerede anvendelses-scenarier for det samme stof. For biocidholdige produkter kaldes dette forhold farekvotient (Hazard Quotient, HQ), som kan sammenlignes med Risk Characterization Ratio (RCR), der bruges til risikovurdering af kemikalier under REACH. Hvis HQ (eksponeringsniveau/DNEL) er 1 eller derover, anses risikoen for at være uacceptabel, og der er behov for yderligere forbedringer med hensyn til eksponerings- og/eller farevurdering, herunder risikobegrænsende foranstaltninger. Hvis det ikke er muligt at foretage en kvantitativ risikovurdering, skal der foretages en kvalitativ vurdering. For biocidholdige produkter skal der følges en trinvis tilgang til karakterisering af sundhedsrisikoen ved biocider, og den anvendes derfor også i dette projekt. I en trinvis tilgang er der ingen grund til bekymring, hvis den estimerede eksponering er lavere end referenceværdien, og der er ikke behov for yderligere forfinelse (ECHA, 2017b). I situationer, hvor den samme person potentielt eksponeres for det samme stof i de samme omgivelser via forskellige eksponeringsveje til kroppen eller fra forskellige produkter, der indeholder det samme stof, skal eksponeringsscenarier, der afspejler disse samtidige eksponeringer, vurderes i eksponeringsestimeringen. Disse scenarier - typisk relateret til arbejdspladser og aggregeret eksponering for forbrugere - kræver særlig opmærksomhed i risikokarakteriseringstrinnet (ECHA, 2016).

Resultatet af risikokarakteriseringen for forbrugere, der håndterer bundmaling, er præsenteret i TABEL 4-28. HQ-værdierne for hvert SoC, præsenteres for de identificerede scenarier samt den samlede eksponering for maling fra alle de bidragende anvendelser. En generel konklusion er, at de fleste biocidfrie bundmalinger anses for at være sikre at bruge, forudsat at forbrugerne følger de tilsigtede anvendelser. Dette er tilfældet, selv om der ikke er taget højde for specifikke risikohåndteringsforanstaltninger eller personlige værnemidler. For den utilsigtede eksponering af børn, der kan komme i kontakt med malede både og på den måde blive eksponeret for bundmaling, indikerer risikovurderingen i denne rapport ingen risiko for negative helbredseffekter.

TABEL 4-29 præsenterer resultaterne fra risikovurderingen for de sekundære eksponeringsscenarier med fokus på småbørn.

TABEL 4-28 Resultater fra risikovurderingen for hvert af eksponeringsscenarierne med primær eksponering og den samlede højeste eksponering fra alle de medvirkende scenarier.

Stof	Eksponeringsscenarier – primær eksponering						Samlet eksponering for forbrugerhåndtering af bundmaling
	ES-1 – Børstning og rullemaling (dermal + indånding eksponering)		ES-2 – udvaskning af en pensel (Kun dermal eksponering)		ES-3 – Fjernelse af gammel maling (dermal + indånding eksponering)		
Stof	Samlet HQ	Kommentar	Samlet HQ	Kommentar	Samlet HQ	Kommentar	Total HQ
Solvent naphtha	0,005	Forfinet beregning ikke nødvendig	-	Ingen defineret dermal AEL ^o	0,007	Forfinet beregning ikke nødvendig	0,04
Ethylbenzen	Trin 1: 9,1* Trin 2: 0,36	Forfinelse efter trin 1 er nødvendigt	0,13	Ingen forfinelse nødvendig	0,0001	Forfinet beregning ikke nødvendig	Trin 1: 9,2* Trin 2: 0,5
Naphthalen	0,09	Forfinet beregning ikke nødvendig	0.001		0,0001	Forfinet beregning ikke nødvendig	0,10
Kolofonium	Ingen fare identificeret; risikovurdering ikke nødvendig.						Ingen risiko
Octamehtylcyclotetrasiloxan (D4)	0,00001	Forfinet beregning ikke nødvendig	-	Ingen defineret dermal AEL ^o	0,001	Forfinet beregning ikke nødvendig	0,001
4-methylpentan-2-on (MIBK)	Trin 1: 37,3* Trin 2: 22,3**	Ikke acceptabel pga. hudeksponering	0,52	Forfinet beregning ikke nødvendig	0,0006	Forfinet beregning ikke nødvendig	Trin 1: 37,7* Trin 2: 22,8**
4-methylpentan-2-on-oxim	Trin 1: 15,7* Trin 2: 9,4**	Forfinelse påkrævet Data mangler for Trin 2 vurdering	0,22	Forfinet beregning ikke nødvendig	0,32	Forfinet beregning ikke nødvendig	Trin 1: 16,3* Trin 2: 9,9**

* HQ værdi >1, sundhedsrisici ikke under kontrol. I ES 1, er det hudeksponering, der driver risikoen. HQ for indånding er <<1.

#Trin 2 risikovurdering baseret på stofspecifikke hudabsorptionsdata (4% for Ethylbenzen (ECHA, Ethylbenzene, [cited 2023]))

° Trin 2 risikovurdering baseret på RISKOFDERM beregninger grundet ingen information om stofspecifikke hudabsorption er tilgængelig.

^o AEL – Adverse effect level (sundhedsmæssigt referenceværdi)

TABEL 4-29 Resultater fra risikovurderingen for hvert af eksponeringsscenarierne med sekundær eksponering, småbørn udsat for våd og tør maling.

Eksponeringsscenarier – sekundær eksponering			
ES4-1 – Småbørn våd maling		ES4-2 – Småbørn tør maling	
Stof	Samlet HQ		Samlet HQ
Solvent naphtha	0,01		0,0001
Ethylbenzen	0,005		0,00002
Naphthalen	0,00005		0,0000002
Kolofonium	Ingen fare identificeret; risikovurdering ikke nødvendig.	Ingen fare identificeret; risikovurdering ikke nødvendig.	
Octamehtylcyclotetra-siloxan (D4)	0,00001		0,0001
4-methylpentan-2-on (MIBK)	0,02		0,00007
4-methylpentan-2-on-oxim	0,01		0,01

Generelt er det den direkte kontakt med våd maling i ES-1, der genererer den højeste potentielle eksponering af alle de undersøgte scenarier. Intuitivt er dette i tråd med forventningerne, da malingsscenariet både dækker direkte håndtering og har den længste varighed af alle de evaluerede scenarier. I risikovurderingen for menneskers sundhed er det tilstrækkeligt for de fleste stoffer at udføre en trin 1-vurdering for at evaluere og konkludere acceptable risici ved brug af malingen, dvs. at HQ-værdierne er <1. For tre af de SoC i denne rapport; ethylbenzen, 4-methylpentan-2-on (MIBK) og 4-methylpentan-2-on-oxim, kan trin 1-risikovurderingen ikke vise sikker brug for pensel- og rullemalings-scenariet (ES-1). For alle disse tre stoffer er det den dermale eksponering, der giver anledning til en uacceptabel eksponering ved brug af trin 1-inputdata.

For at forfine risikovurderingerne blev der søgt efter stofspecifikke oplysninger om hudabsorption i henhold til anbefalingerne i ECHA's vejledning (ECHA, 2017b). For ethylbenzen var sådanne oplysninger tilgængelige i REACH-dossieret, hvilket indikerer, at hudabsorptionen af stoffet er 4% af den anvendte dosis som den højeste (ECHA, Ethylbenzene, [cited 2023]) For 4-methylpentan-2-on (MIBK) indikerer flere kilder, at hudeksponeringen er tæt på 100% (ECHA, 4-methylpentan-2-one, [cited 2023], IARC, 2013). De tilgængelige oplysninger om 4-methylpentan-2-on-oxim var begrænsede, og det var ikke muligt at finde oplysninger om hudabsorption. I stedet blev det af ECHA anbefalede værktøj til vurderinger på højere trin, RISKOFDERM brugt til at forfine eksponeringen for disse to stoffer. De inputdata, der blev brugt i RISKOFDERM-modellen til eksponeringsscenariet med pensel- og rullemalning, var 2,5 L som mængden af maling, eksponeringsvarigheden var 132 minutter, og malingens viskositet blev anset for at svare til olie.

Resultatet af trin 2-risikovurderingerne viser, at det kun er for ethylbenzen, hvor stofspecifikke data indikerer lav hudabsorption, at risikoen er tilstrækkeligt kontrolleret. Efter forfinelsen er HQ-værdien reduceret til 0,36. For 4-methylpentan-2-on (MIBK) og 4-methylpentan-2-on-oxim er HQ-værdien stadig større end 1.

Den samlede HQ for MIBK, et udbredt opløsningsmiddel, der ikke er specifikt for biocidfri bundmaling, er 22,8 efter forfinelsen af eksponeringsvurderingen. Denne HQ-værdi er baseret på den højeste MIBK-koncentration til stede i nogen af de vurderede produkter. MIBK er anført i sikkerhedsdatabladet for fire malingsprodukter, der indgår i denne risikovurdering, og som repræsenterer forskellige typer maling: en hård maling, en selvpolerende maling og en hæftegrunder. Alle disse produkter har en koncentration af MIBK, der genererer et højt HQ. Hæftegrunderen har den højeste koncentration på op til 15%. Den hårde maling og den selvpolerende maling indeholder 1-3% MIBK ifølge SDS, hvilket giver en HQ på 4,5. Derudover blev MIBK påvist som en rest af VOC i to bundmalinger i de kemiske analyser (en selvpolerende maling og en foul-release coating).

Den forfinede risikovurdering af 4-methylpentan-2-on-oxim genererer en samlet HQ på 9,9. Dette stof, som er relateret til de silikonebaserede foul-release coatings og dermed specifikt for biocidfri bundmaling, er kun identificeret i et af de produkter, der er evalueret i dette projekt, en foul-release coating.

Foranstaltningerne for at minimere risikoen for de forbrugerprodukter, der indeholder SoC, er begrænsede. Den faktiske implementering af teknisk kontrol og personlige værnemidler er normalt vanskelig at opnå i praksis.

4.4 Diskussion og konklusion om forbrugerrisiko

Risikovurderingsmetoden for biocider er anvendt på de biocidfrie bundmalinger, der er evalueret i dette projekt, for at muliggøre en sammenligning af resultatet af risikovurderingerne af biocidfrie malinger med biocidholdige bundmalinger. De typer af biocidfrie bundmalinger, der indgik i dette projekt, var foul-release coatings, hæftegrunder til foul-release coatings, selvpolerende og hårde malinger. Problematiske stoffer for menneskers sundhed forekom i forskellige produkter og produkttyper. Et resumé af risikovurderingen for menneskers sundhed af bundmalingerne findes i TABEL 4-30.

Følgende stoffer blev inkluderet i risikovurderingen for menneskers sundhed af biocidfrie bundmalinger: solvent naphtha, ethylbenzen, naphthalen, kolofonium, octamethylcyclotetrasiloxan (D4), 4-methylpentan-2-on (MIBK) og 4-methylpentan-2-on-oxim. For solvent naphtha, naphthalen og octamethylcyclotetrasiloxan (D4) er det tilstrækkeligt at udføre en trin 1-vurdering for at evaluere og konkludere acceptable risici ved brug af malingen, dvs. at HQ-værdierne er <1. For kolofonium blev der ikke identificeret nogen fare i farevurderingen, og derfor blev der ikke beregnet noget risikoestimat. Trin 1-risikovurderingen kan ikke vise sikker anvendelse af ethylbenzen, 4-methylpentan-2-on (MIBK) og 4-methylpentan-2-on-oxim i biocidfri bundmaling. For ethylbenzen viste trin 2-vurderingen en acceptabel risiko. For 4-methylpentan-2-on (MIBK) og 4-methylpentan-2-on-oxim viste trin 2-vurderingen, at risikoen ikke er kontrolleret på grund af høj hudeksponering fra malingsscenariet. Specifikke risikohåndteringsforanstaltninger er ikke overvejet, da eksponeringen vurderes for den generelle befolkning.

Ifølge sikkerhedsdatabladene er MIBK til stede i fire forskellige typer malinger, der er evalueret i denne undersøgelse: to hårde malinger, en selvpolerende maling og en hæftegrunder. Alle produkterne har en koncentration af MIBK, der giver anledning til bekymring, men hæftegrunderen har den højeste koncentration på op til 15%. Derudover blev der påvist restkoncentrationer af MIBK i de kvantitative analyser i yderligere to bundmalinger. Tilstedeværelsen af MIBK i seks ud af 13 biocidfrie bundmalinger, der er inkluderet i risikovurderingen, indikerer den almindelige brug af dette opløsningsmiddel.

4-methylpentan-2-on-oxim er det andet stof, hvor risikoen anses for at ikke være kontrolleret. Datagrundlaget for stoffet er ret begrænset, og der vil være behov for yderligere data for at kunne risikovurdere stoffet fuldt ud. 4-methylpentan-2-on-oxim blev fundet i en af de bundmalinger, der blev vurderet i dette projekt, en foul-release coating. Det bemærkes, at 4-methylpentan-2-on-oxim ikke var anført i sikkerhedsdatabladet for produktet, men blev påvist i GC-MS-screeningen i en koncentration på 1,7%. Et lignende stof, 2-hexanon-oxim, blev også påvist i GC-MS-screeningen i to foul-release coatings. Stofferne er sandsynligvis ikke tilsat malingerne, men forekommer som crosslinking-biprodukter fra silancrosslinkere. Værd at bemærke er den strukturelle lighed med 'mindre' oximer som butanon-oxim (C4, Cas-nr. 96-29-7), som har en mere alvorlig farlig profil med en harmoniseret klassificering som Carc. 1B, STOT RE 2 og Skin Sens. 1.

Ud af de 13 biocidfrie bundmalinger, der blev evalueret i dette projekt, indeholder fem farlige stoffer, hvor sundhedsrisici ikke kan udelukkes. Af hensyn til forbrugernes sundhed bør det frarådes at markedsføre bundmalingsprodukter, der indeholder farlige stoffer, hvor sikker anvendelse ikke kan dokumenteres. Det bemærkes dog, at der kan være andre overvejelser (f.eks. anvendelighed, holdbarhed eller mangel på bedre alternativer), som ligger uden for projektets rammer, men som kan fremme markedsføringen af sådanne produkter. Desuden bemærkes det, at en af disse komponenter, MIBK, sandsynligvis også anvendes i bundmaling, der indeholder aktive biocider, da det er et almindeligt anvendt opløsningsmiddel i malingsindustrien. Det var ikke inden for rammerne af dette projekt at sammenligne sundhedseffekterne af biocidfrie og biocidholdige bundmalinger.

TABEL 4-30 Sammenfatning af risikovurderingen for menneskers sundhed af bundmalinger.

Produkt	Risiko under brug, hud	Risiko under brug, indånding	Stoffer, der giver anledning til risiko og samlet HQ*
02S – Selvpole-rende maling	Ja Systemiske effekter Potentielt øget kræft risiko	Nej	4-methylpentan-2-on (MIBK) Samlet HQ = 4,6
40S – Selvpole-rende maling	Nej	Nej	-
01H – Hård maling	Ja Systemiske effekter Potentielt øget kræft risiko	Usikker Potentielt øget kræft risiko	4-methylpentan-2-on (MIBK) Samlet HQ = 4,6
41H – Hård maling	Ja Systemiske effekter Potentielt øget kræft risiko	Nej	4-methylpentan-2-on (MIBK) Samlet HQ = 4,6
31H – Hård maling	Nej	Nej	-
33C – Hård maling	Nej	Nej	-
07H – Hård maling	Nej	Nej	-
38F – Foul-release	Ja Systemiske effekter Organotoksicitet: Milt og nyre	Nej	4-methylpentan-2-on-oxim Samlet HQ = 9,9
03F – Foul-release	Nej	Nej	-
28F – Foul-release	Nej	Nej	-
39T – Hæftegrunder	Ja Systemiske effekter Potentielt øget kræft risiko	Nej	4-methylpentan-2-on (MIBK) Samlet HQ = 22,8
04T – Hæftegrunder	Nej	Nej	-
29T – Hæftegrunder	Nej	Nej	-

* Samlet HQ fra alle primære eksponeringsscenarier, der tager højde for den produktspecifikke koncentration af stoffet i produktet.

5. Miljømæssig risikovurdering

5.1 Vurdering af miljøfare

Som beskrevet i kapitel 3.4. blev fem stoffer, octamethylcyclotetrasiloxan (D4), decamethylcyclopentasiloxan (D5), dodecamethylcyclohexasiloxan (D6), MCCP (C14-C17) og zinkoxid, valgt til miljørisikovurderingen. Disse fem stoffer er enten klassificeret som giftige for vandmiljøet (Aquatic Acute og/eller Aquatic Chronic 1) eller anerkendt som PBT- eller vPvB-stoffer (TABEL 2-2).

Forventede nuleffektkoncentrationer (PNEC) blev indsamlet fra stoffernes registreringsdossierer og sammenlignet med faredata fra andre review-rapporter i det omfang, de var tilgængelige, f.eks. EU's risikovurderingsrapporter og de danske miljøkvalitetskriterier for vandmiljøet. Generelt blev de laveste tilgængelige PNEC-værdier valgt til denne risikovurdering. Det bemærkes, at udledningen af PNEC-værdier og anvendte vurderingsfaktorer ikke altid er helt gennemsigtige ud fra de data, der leveres i registreringsdossiererne, hvilket tilføjer en vis usikkerhed til de anvendte værdier. Med hensyn til matricer, der er relevante for dette projekt, blev der valgt PNEC-værdier for havvand og marint sediment. I alle tilfælde var værdierne fra registreringsdossiererne de laveste tilgængelige PNEC-værdier og blev derfor valgt ud fra en konservativ tilgang. PNEC-værdierne er vist i . Der blev ikke identificeret en anvendelig PNEC-værdi for vand for dodecamethylcyclohexasiloxan (D6). D6 har en meget lav opløselighed på 5,13 µg/L og en høj log K_{ow} på 8,87, hvilket gør det vanskeligt at teste toksiciteten af testorganismer, der eksponeres via vand. Der kunne derfor ikke findes en PNEC-værdi fra akvatiske toksicitetstests.

TABEL 5-1 PNEC-værdier for havvand og havsediment.

PNEC-værdier	Octamethylcyclotetrasiloxan D4	Decamethylcyclopentasiloxan D5	Dodecamethylcyclohexasiloxan D6	Alkaner, C14-C17, chlorerede MCCP	Zinkoxid
Havvand [µg/L]	0,15 ^a	0,12 ^b	- ^c	0,2 ^d	3,4 ^e
Sediment (havvand) [mg/kg tørstof (ts)]	0,3 ^a	1,1 ^b	1,35 ^f	2,6 ^d	49 ^e

^a Hentet fra ECHA [REACH D4 Dossier](#) (tilgået 26.10.2023)

^b Hentet fra ECHA [REACH D5 Dossier](#) (tilgået 26.10.2023)

^c Ingen værdi identificeret. I ECHA [REACH D6 Dossier](#) oplyses det, at der ikke er effekter på vandlevende organismer ved grænsen for stoffets opløselighed i vand. Det bemærkes, at opløseligheden af D6 er meget lav.

^d Hentet fra ECHA [REACH MCCP Dossier](#) (tilgået 26.10.2023)

^e Hentet fra [JRC Risk assessment report for zinc metal](#), og antagelsen om, at zink vil forekomme som zinkoxid (tilgået 23.11.2023)

^f Hentet fra ECHA [REACH D6 Dossier](#) (tilgået 26.10.2023)

5.2 Vurdering af miljøeksponering

5.2.1 Metode til eksponerings- og risikovurdering

I overensstemmelse med miljørisikovurderingen af biocider og efter aftale med Miljøstyrelsen blev den frit tilgængelige modelleringssoftware MAMPEC (version 3.1.0.5) brugt til at estimere miljøeksponeringen for en repræsentativ europæisk marina (OECD EU marina scenario). Modelleringen med MAMPEC-softwaren kræver forskellige inputdata, såsom miljøscenariedata, stofspecifikke data og emissionsrelaterede data. De data, der blev indhentet og brugt i denne vurdering, blev valgt til at afspejle et worst-case scenarie for miljøets eksponering.

Til scenariedataene blev de forudindstillede data for OECD-EU-marinaen brugt (se FIGUR 0-1 i Bilag 6). Stofspecifikke egenskaber som vandopløselighed, oktanol-vand-fordeling og nedbrydningsrater blev hentet fra litteraturen (se Bilag 6 for data og kilder).

For at estimere emissionen af stof fra bundmalingerne blev udvaskningsrater (på engelsk 'leaching rates') beregnet baseret på oplysninger fra leverandørernes SDS eller TDS for de tilsvarende bundmalinger og yderligere oplysninger (se Bilag 6 for inputdata og beregning af udvaskningsraten). Yderligere oplysninger, der var nødvendige for at beregne udvaskningsrater, var den specifikke stofkoncentration i malingen. I overensstemmelse med worst-case tilgangen blev den højeste koncentration, som enten var angivet i sikkerhedsdatabladet eller kvantificeret under de kemiske analyser, valgt som inputværdi. Koncentrationerne af de anvendte stoffer var for alle, undtagen zinkoxid, afledt af det medfølgende SDS. Koncentrationen af zinkoxid blev taget fra analyserne udført under dette projekt.

Til beregningen blev der også gjort nogle generelle antagelser for alle stoffer. Således blev den procentdel af stoffet, der frigives i løbet af malingens levetid, sat til 90 % i overensstemmelse med tilsvarende vurderinger for biocider. Malingens levetid blev sat til 6 måneder, da sejlsæsonen normalt varer omkring 6 måneder og dermed er den tidsramme, hvor udvaskning til vandet er mulig. Ved hjælp af disse antagelser og stofspecifikke egenskaber blev udvaskningsraterne for stofferne beregnet (TABEL 5-2).

TABEL 5-2 Inputkoncentrationer og udvaskningsrater beregnet fra stof- og bundmalingsspecifikke egenskaber.

Stof	Octamethylcyclotetrasiloxan D4	Decamethylcyclopentasiloxan D5	Dodecamethylcyclohexasiloxan D6	Chlorparaffiner MCCP	Zinkoxid
Koncentration i vægt-%	0,3 ^a	0,3 ^b	1 ^c	5 ^d	1,16 ^e
Udvaskningsrate [µg/(cm² d)]	0,15	0,13	0,94	2,31	0,54

^a Disse oplysninger er taget fra sikkerhedsdatabladet for malingen, som er indhentet fra leverandøren.

^b Disse oplysninger er taget fra sikkerhedsdatabladet for malingen, som er indhentet fra leverandøren.

^c Disse oplysninger er taget fra sikkerhedsdatabladet for malingen, som er indhentet fra leverandøren.

^d Disse oplysninger er taget fra sikkerhedsdatabladet for malingen, som er indhentet fra leverandøren.

^e Disse oplysninger er taget fra analyserapporter, som er indhentet under dette projekt. Beregnet ud fra zinkmålinger i 40S selvpolerende maling (9.380 mg/kg; afsnit 3.4), baseret på antagelse om, at al zink forekommer som zinkoxid.

De forholdsvis højere udvaskningsrater for D6 og MCCP skyldes en højere koncentration i belægningerne, et lavere tørstofindhold og en højere tørfilmstykkelse af de belægninger, hvor stofferne er til stede.

Ud over udvaskningsraterne skal der defineres emissionsscenarier i softwaren. Emissionsscenarierne er beskrevet i EU's rapport (2004) om miljømæssige emissioner fra antifoulingprodukter i OECD-landene. Baseret på scenariebeskrivelserne i denne rapport og efter aftale med Miljøstyrelsen blev der defineret emissionsscenarier for sejlsæsonen, når bådene er i vandet (brugsfase, på engelsk: service life), og om vinteren, når bådene tages op af vandet til vedligeholdelse (scenarie vedligehold, fjernelse af maling). En forskel, der blev gjort i forhold til scenarierne beskrevet i EC (2004) rapporten, var som worst-case scenarie, at applikationsfaktoren i brugsfase-scenariet blev sat til 100 i stedet for 90. Dette afspejler, at 100 % af bådene i marinaen bruger den samme maling.

Parametrene omfatter bl.a. antagelser om antallet af både, der udleder stofferne, bådernes størrelse, udledningsperioden og mængden af maling, der er påført båden. Alle parametre er anført i Bilag 6, Tabel 0-5 og Tabel 0-6.

5.2.2 Resultater af vurderingen af miljøeksponering – PEC-værdier

Miljøeksponering, dvs. beregnede miljøkoncentrationer (PEC'er) ved hjælp af MAMPEC, blev beregnet ud fra de førnævnte data. Ud fra de opnåede resultater blev den gennemsnitlige koncentration af "frit opløst" stof i havnevand brugt til sammenligning med PNEC-værdierne for havvand, og den gennemsnitlige koncentration af stoffet i "opslæmmede partikler" blev brugt til sammenligning med PNEC-værdierne for sediment, i henhold til den metode, der anvendes til miljørisikovurdering af biocider af Miljøstyrelsen. PEC'er som følge af emissioner fra både levetid og vedligeholdelse er vist i TABEL 5-3. PEC'er opnået fra de enkelte scenarier for enten levetid eller vedligeholdelse kan findes i Bilag 6, Tabel 0-7 og Tabel 0-9.

TABEL 5-3 PEC'er beregnet med MAMPEC modellering under hensyntagen til scenarier brugsfase og vedligeholdelse.

PEC-værdier	Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6)	Alakner, C14-C17, chloro (MCCP)	Zinkoxid (ZnO)
Havn "frit opløst" (gennemsnitlig koncentration) [µg/L]	0,02	0,01	0,05	0,15	0,01
Havn "opslæmmede partikler" (gennemsnitlig koncentration) [mg/kg ts]	0,01	0,05	1,12	2,53	1,40

5.3 Vurdering af miljørisiko

5.3.1 Miljørisiko ved SoC i biocidfrie bundmalinger

En farekvotient blev beregnet som forholdet mellem PEC- og PNEC-værdier (PEC/PNEC). De beregnede PEC/PNEC-værdier er vist i TABEL 5-4. PEC/PNEC-værdier beregnet ud fra de enkelte scenarier (brugsfase og vedligeholdelse) kan findes i Bilag 6, in Tabel 0-8 og Tabel 0-10.

TABEL 5-4 PEC/PNEC beregnet for havnemiljøet som beskrevet i kapitel 0 og 5.1.

PEC/PNEC-værdier	Octamethyl- cyclotetra- siloxan (D4)	Decamethyl- cyclopenta- siloxan (D5)	Dodecame- thylcyclo- hexa- siloxan (D6)	Alkaner, C14- C17, chloro (MCCP)	Zinkoxid (ZnO)
Havnevand "frit opløst" (gennemsnitlig koncentration)	0,10	0,10	- ^a	0,75	0,004
Havn "opslemmet stof" (gennemsnitlig koncentration)]	0,02	0,05	0,83	0,97	0,03

^a En værdi kunne ikke bestemmes, da PNEC-værdi ikke var tilgængelig.

Bortset fra ét stof (MCCP) viser alle stoffer en PEC/PNEC-værdi langt under 1 for de gennemsnitlige koncentrationer i havnevandet "frit opløst" og havnevandet "opslemmet stof". Som sådan kan miljørisikoen fra malinger, der indeholder stofferne D4, D5, D6 og zinkoxid, betragtes som kontrolleret i de specifikke delområder.

MCCP viser en PEC/PNEC-værdi på 0,72 og 0,97 for henholdsvis vand og sediment. Begge værdier er relativt tæt på tærsklen på 1, over hvilken en miljørisiko er indikeret.

Usikkerheden i forbindelse med resultaterne diskuteres i afsnit 5.4.

5.3.2 Miljørisiko ved biocidfrie bundmalinger

PEC/PNEC-værdierne i TABEL 5-4 ovenfor karakteriserer risikoen fra de enkelte stoffer, der potentielt er til stede i et malingsprodukt. For at tage højde for samtidig eksponering fra flere indholdsstoffer i et malingsprodukt, beskriver BPR-vejledningen (ECHA, 2017c) en trinvis tilgang til estimering af risikoen ved produkter, der indeholder flere biocider/SoC. Det første trin foreslår simpel summering af PEC/PNEC-forhold for de enkelte SoC, der findes i et produkt.

De fleste SDS'er for foul-release coatings angiver D4 som den eneste cyclosiloxan, der potentielt er til stede i produkterne, men et enkelt produkts SDS angiver de tre cyclosiloxaner (D4, D5, D6). Summering af PEC/PNEC-værdierne for D4, D5 og D6 kan derfor begrundes. The $PEC/PNEC_{\text{produkt}}(D4, D5, D6) < 1$ for begge matricer, og der ses derfor ingen risiko ved et produkt, der indeholder de tre cyclosiloxaner.

SDS for en af de selvpolerende malinger viser MCCP, og derudover blev zink bestemt i de kemiske analyser i det samme produkt. Summering af PEC/PNEC-forholdene for MCCP og zinkoxid kan derfor retfærdiggøres. $PEC/PNEC_{\text{produkt}}(MCCP, ZnO) \leq 1$ for begge dele. I henhold til BPR-forordningen er det ikke nødvendigt med yderligere oplysninger til risikokarakteriseringen, så længe PEC/PNEC ikke overstiger 1.⁹

Usikkerheden i forbindelse med resultaterne diskuteres i afsnit 5.4.

5.4 Diskussion og konklusion om miljørisiko

Risikovurderingen er baseret på en metode, der er udviklet til biocider, og på en worst-case tilgang. Derfor er følgende usikkerheder inkluderet i vurderingen:

- Udvaskning af stofferne - Metoden antager, at stofferne rent faktisk udvaskes fra malingen. For de vurderede stoffer er udvaskningsprocesser imidlertid ikke kendt. Miljøeksponering for stoffer, der findes i selvpolerende malinger (f.eks. zinkoxid, MCCP), kan antages, da malingens funktionalitet er baseret på nedbrydning af malingerne. Cykliske siloxaner som D4, D5 og/eller D6 kan eller kan ikke udvaskes fra malingen, afhængigt af kemien i malingen (sammenlign afsnit 2.3.1 og 2.3.2).
- I worst-case scenariet antages det, at alle både i en marina er malet med den samme maling, dvs. at et specifikt stof frigives fra alle både i en marina. Dette er ret usandsynligt i betragtning af antallet af forskellige malinger og deres anvendelighed til forskellige brugsscenarier. En reduktion af antallet af både, der udleder et specifikt stof, medfører en direkte proportional reduktion af PEC/PNEC-niveauet.

⁹ BPR Regulation No 528/2012, Annex XI e), 66.

- c) Worst-case scenariet antager også, at hele den mængde maling, der fjernes under vintervedligeholdelsen, frigives i havnevandet. Dette er en overvurdering, da mange lystbådehavne har (i det mindste nogle) foranstaltninger på plads til at opsamle partikler fra højtryksrensning eller støv fra slibning. Selv hvis det ikke opsamles, vil den miljømæssige eksponering af fjernet maling blive fordelt mellem jord, rensningsanlægget og overfladevandet. Data om realistisk fordeling af eksponeringen er ikke blevet identificeret i denne vurdering.
- d) Blandingstoksicitet, dvs. vurdering af de kombinerede effekter af stofferne, er ikke inkluderet i denne vurdering. BPR-vejledningen om miljørisikovurdering nævner nogle generiske muligheder for vurdering af blandingstoksicitet. Muligheden for at bruge en komponentbaseret tilgang (CBA) fremhæves i vejledningen. Denne tilgang kræver viden om effekter, virkemåde og toksicitetspotentiale for de stoffer, der skal vurderes i kombination. En gennemgang af disse egenskaber har ikke været mulig inden for rammerne af denne vurdering.
- e) PNEC-værdier - de fleste af de anvendte PNEC-værdier stammer fra registreringsdossiererne. Hvilke originale undersøgelser, effektkoncentrationer og anvendte vurderingsfaktorer, der blev brugt til PNEC-værdierne, er i nogle tilfælde ikke gennemsigtige. I andre tilfælde bliver brugen af (for) lave vurderingsfaktorer (f.eks. 50 i stedet for 100) i beregningen af PNEC baseret på en NOEC tydelig, sammenlignet med den europæiske metode til udvikling af sikre eksponeringsniveauer i miljøet¹⁰. Desuden har undersøgelserne ikke været underlagt en uafhængig troværdighedssvurdering. Det kan derfor ikke udelukkes, at der for nogle af PNEC'erne bør anvendes lavere værdier. Dette vil typisk føre til en forøgelse af PNEC/PEC-værdierne med en faktor på to til ti.
- f) Sekundær forgiftning (dvs. effekter på biota og/eller mennesker via indtagelse af kontaminerede fødevarer) er ikke inkluderet i risikovurderingen i henhold til den anvendte metode (MAMPEC-modelleringen estimerer ikke biotakonzentrationer).

Det understreges, at punkt a) - c) generelt fører til en overvurdering af risikoen, mens punkt d) - f) måske eller måske ikke tyder på en undervurdering af risikoen.

Derudover bemærkes det, at de PEC/PNEC-værdier, der præsenteres her, gælder for vandet i havnen. PEC-værdier for det omgivende miljø (uden for havnen) var normalt en til tre størrelsesordener lavere, hvilket betyder, at PEC/PNEC for det omgivende miljø også er en til tre størrelsesordener lavere (data ikke vist). Vandet inde i marinaen er valgt som det relevante delmiljø i overensstemmelse med tilgangen i BPR, også under hensyntagen til, at vandet inde i marinaen er en relevant matrice, da det bruges som opvækstområde af flere marine arter.

De cykliske siloxaner D4, D5 og D6 samt zinkoxid har alle en PEC/PNEC på $\leq 0,1$ i alle matricer, hvilket betyder, at miljørisikoen fra malinger, der indeholder disse stoffer, kan betragtes som kontrolleret i disse matricer, også under hensyntagen til usikkerheden i forbindelse med de anvendte PNEC-værdier.

For frit opløst D4 og D5 i havnevandet blev der beregnet let forhøjede PEC/PNEC mellem 0,1 og 0,09. Dette giver ikke direkte anledning til bekymring, heller ikke i betragtning af den potentielle undervurdering af usikkerhederne, af følgende årsager:

- For PEC/PNEC for vand for D4 (PEC/PNEC = 0,1) kunne en anden PNEC afledt af en lavere NOEC tilgængelig fra registreringsdossieret anvendes (PNEC = 0,044 µg/L baseret på en NOEC på $\geq 4,4$ µg/L for effekt på regnbueørred (*O. mykiss*) i det tidlige livsstadie og en vurderingsfaktor på 100) i stedet for den her anvendte på 0,15 µg/L. Dette ville resultere i en PEC/PNEC på 0,35 for vandet i marinaen og udgør således stadig en kontrolleret risiko.
- Kumulativ eksponering og additive effekter af D4, D5 og D6 kan ikke udelukkes. Kumulativ eksponering for D4, D5 og D6 via opslæmmede partikler (hvilket resulterer i en sum $PEC_{D4, D5, D6}$ på 1,2 mg/kg ts) kan antages. $PEC_{D4, D5, D6}$ svarer til (for D5 og D6) eller overskrider (for D4) PNEC for sedimentmatricen, hvilket ville resultere i en $PEC/PNEC \geq 1$. Men da der mangler viden om toksicitetspotens, potentiel synergi og virkningsmåde, konkluderes der ikke på kumulativ eksponering i denne vurdering. Derudover kan de faktiske eksponeringer forventes at være lavere (se begrundelse nedenfor)
- Scenarierne blev udformet som worst-case scenarier, og en forfinelse (punkt a)-c) i ovenstående liste) ville reducere PEC/PNEC yderligere

Tilstedeværelsen af cyclosiloxaner (D4, D5, D6) er dokumenteret (enten i SDS og/eller i kvantitativ analyse) i fem ud af de 13 produkter, der er relevante for den aktuelle risikovurdering, herunder tre forskellige foul-release coatings

¹⁰ Størrelsen af vurderingsfaktoren afhænger af datatilgængelighed og pålidelighed af undersøgelser som beskrevet i [European Commission, Technical guidance for Deriving Environmental Quality Standards 2018](#).

samt to hæftegrundere, der skal bruges i kombination med foul-release coatings. Cyclosiloxanerne forekommer som urenheder i de silikonebaserede foul-release-produkter. Det er derfor usandsynligt, at stofferne kan forekomme i højere koncentrationer end forventet i de her beregnede eksponeringsscenarier. De kemiske analyser af cyclosiloxanerne i de udvalgte foul-release coatings (resultater fra kvantitative analyser præsenteret i kapitel 3.4, afsnittene "38F Foul-release coating", "28F Foul-release coating" og "03F Foul-release coating") dokumenterede maksimale koncentrationer på $\leq 0,17\%$ (≤ 1700 mg/kg) for en enkelt forbindelse, hvilket er lavere end de koncentrationer, der er angivet i sikkerhedsdatabladet og anvendt i eksponeringsmodelleringen (0,3% -1%). Det bemærkes, at et forslag om at liste D4, D5 og D6 under POP-forordningen er under forberedelse på grund af deres PBT/vPvB-egenskaber.

MCCP viser PEC/PNEC-værdier tæt på 1 (0,72, frit opløst, og 0,97, opslæmmede partikler/sediment) i begge matrixer, hvilket indikerer en potentiel risiko fra malinger, der indeholder MCCP. Også for MCCP blev vurderingen foretaget ud fra en worst-case antagelse med hensyn til koncentrationerne af stofferne i bundmalingen. MCCP var opført i sikkerhedsdatabladet for et enkelt produkt som en indholdsstof, der var til stede i koncentrationer på 1-5 %. I den kvantitative analyse blev stoffet ikke fundet i malingen (analytisk rapporteringsgrænse 0,1%). Ifølge laboratoriet kunne tilstedeværelsen af MCCP ikke helt udelukkes, men hvis det overhovedet var til stede, kunne man forvente en lavere koncentration. Ved at bruge en koncentration på 1% MCCP som input til udvaskningsraten reduceres PEC/PNEC for frit opløst stof til et niveau $<0,2$, og til et niveau på $<0,3$ for opslæmmede partikler (beregningen ikke vist). Derudover bemærkes det, at MCCP kun var opført i ét af de fem SDS for selvpolerende malingsprodukter. Stoffet forventes derfor ikke at have en væsentlig funktion for produkternes virkningsmekanisme, og der findes andre produkter af den selvpolerende type uden MCCP. På grund af usikkerheden om stoffets tilstedeværelse og manglen på relevante data til en forfinelse af risikovurderingen (f.eks. et realistisk antal både behandlet med malinger indeholdende MCCP, udvaskningsadfærd for MCCP, bortskaffelse af fjernede malinger indeholdende MCCP), blev der ikke udført yderligere kvantitativ forfinelse af risikovurderingen. Det bemærkes, at MCCP er foreslået opført som POP under Stockholm-konventionen¹¹ samt foreslået begrænset under REACH. Begge foranstaltninger forventes at føre til et forbud/begrænsning af stoffet i produkter som f.eks. bundmalinger.

En begrænsning ved den anvendte simple kvantitative risikovurderingsmetode er, at den ikke i tilstrækkelig grad kan beskrive den potentielle risiko relateret til PBT, vPvB og/eller hormonforstyrrende egenskaber, som er relevante effekter for D4, D5, D6 og MCCP.

Samlet set kan risikoen fra biocidfrie bundmalinger på det danske marked forventes at være kontrolleret for havne vandet og sedimentet baseret på den risikovurderingsmetode, der er anvendt for de prioriterede SoC, dvs. D4, D5, D6, MCCP og zinkoxid. Konklusionen for MCCP understøttes af en kvalitativ evaluering af miljøeksponeringen, da kvantitative data for en realistisk forfinelse af eksponeringsscenariet ikke er tilgængelige. Worst-case beregning resulterer i PEC/PNEC på næsten 1, hvilket indikerer en potentiel risiko. Den kvalitative evaluering af usikkerhederne i forbindelse med PEC/PNEC-beregningen fører til den konklusion, at selv hvis MCCP er til stede, er det usandsynligt, at det forekommer i en koncentration, der udgør en miljørisiko for marinaens miljø.

¹¹ [UNEP/POPS/POPRC.17/6](#)

6. Overordnet konklusion

Et stigende antal begroningshindrende produkter uden biocider markedsføres som miljømæssigt bedre alternativer til biocidholdige begroningshindrende produkter for at beskytte lystbåde mod begroning. Selv om de biocidfrie bundmalinger ikke indeholder biocider, kan de indeholde andre stoffer med iboende farlige egenskaber for både menneskers sundhed og miljøet. Formålet med denne undersøgelse er at afklare, om der findes funktionelle, biocidfrie alternativer til biocidholdige bundmalinger, og at få viden om miljø- og sundhedsrisici, der er forbundet med brugen af biocidfrie bundmalinger, herunder om de kan anvendes uden brug af personlige værnemidler.

I projektet blev 65 malingsprodukter, der markedsføres som biocidfrie produkter, gennemgået. Effektiviteten af de biocidfrie bundmalinger afhænger af typen af bundmaling samt af en række miljø- og brugsparametre. Det er derfor ikke muligt at drage en generel konklusion om biocidfrie bundmalingers effektivitet sammenlignet med biocidholdige malinger. Tilpasset brug og mekaniske rengøring anerkendes som værdifulde supplerende værktøjer til at forbedre effekten af biocidfrie bundmaling mod begroning.

Af de 65 malingsprodukter, der blev gennemgået, blev 13 biocidfrie bundmalinger vurderet som relevante for det danske marked og til at indgå i risikovurderingen. Baseret på oplysninger fra sikkerhedsdatablade og kemiske analyser af udvalgte produkter blev syv problematiske stoffer for menneskers sundhed, og fem problematiske stoffer for miljøet, identificeret og vurderet.

Risikovurderingen for menneskers sundhed fokuserede på forbrugernes brug af bundmaling, dvs. forbrugere, der maler deres lystbåde, sammen med den utilsigtede eksponering af småbørn i kontakt med de malede både.

Ved at følge metoden til risikovurdering af menneskers sundhed for de udvalgte problematiske stoffer (solvent naphtha, ethylbenzen, naphthalen, kolofonium, octamethylcyclotetrasiloxan (D4), 4-methylpentan-2-on (MIBK) og 4-methylpentan-2-on oxime) konkluderes det, at fem af de 13 biocidfrie bundmalinger indeholder farlige stoffer, hvor sundhedsrisikoen ikke kan betragtes som kontrolleret. Disse fem malingsprodukter var af forskellige typer, herunder en selvpolerende maling, to hårde malinger, en foul-release coating og en hæftegrunder. De to stoffer, der forårsager de potentielle sundhedsrisici, er 4-methylpentan-2-on (MIBK) og 4-methylpentan-2-on-oxim. MIBK, et opløsningsmiddel og et potentielt kræftfremkaldende stof, findes i fire forskellige produkter. 4-methylpentan-2-on-oxim, som sandsynligvis er et biprodukt fra silancrosslinkere, og for hvilket der kun findes begrænsede sundhedsdata, giver anledning til bekymring i en foul-release coating.

Markedsføring af produkter med denne type fareprofil bør frarådes af hensyn til forbrugernes sundhed. Yderligere forbedringer af risikovurderingen for menneskers sundhed med stofspecifikke oplysninger og flere detaljer om anvendelsesbetingelserne for bundmaling kunne potentielt kvalificere vurderingen. Det er værd at bemærke, at MIBK meget vel kan forekomme i biocidholdige bundmalinger, da stoffet er et almindeligt anvendt opløsningsmiddel i maling.

For de resterende otte ud af de 13 udvalgte bundmalinger blev der ikke identificeret nogen risici fra forbrugereksposering i de evaluerede eksponeringsscenarier. Det var ikke inden for rammerne af dette projekt at sammenligne sundhedseffekterne af biocidfrie og biocidholdige bundmalinger. Afhængigt af det biocidholdige aktivstofs farlige profil kan der være sundhedsmæssige fordele ved at udskifte en biocidholdig bundmaling med en biocidfri bundmaling.

Miljøriskovurderingen tog højde for risikoen for vandmiljøet i havnen, dvs. vand- og sedimentmatricen, og fulgte risikovurderingsmetoden, der er udviklet for biocider i bundmalinger. En begrænsning ved den anvendte risikovurderingsmetode er, at den ikke i tilstrækkelig grad kan beskrive de potentielle risici relateret til PBT, vPvB og/eller hormonforstyrrende egenskaber, som er relevante effekter for D4, D5, D6 og MCCP.

Miljøriskoen fra biocidfri bundmaling på det danske marked kan forventes at være kontrolleret for havne vandet og sedimentet baseret på den risikovurderingsmetode, der er anvendt for de prioriterede problematiske stoffer, dvs. D4, D5, D6, MCCP og zinkoxid. For D4, D5, D6 og zinkoxid var PEC/PNEC-værdierne $\leq 0,1$. For MCCP i havne vandet fører den anvendte metode og worst-case tilgangen til en PEC/PNEC tæt på 1, hvilket indikerer en potentiel risiko. Kvantitative data til en realistisk forfinelse af eksponeringsscenariet var ikke tilgængelige. En kvalitativ evaluering af usikkerhederne i forbindelse med PEC/PNEC-beregningen fører til den konklusion, at selv hvis MCCP er til stede i nogen af malingerne, er det usandsynligt, at det forekommer i en koncentration, der udgør en miljørisiko for marinaens miljø. Ikke desto mindre bemærkes det, at D4, D5, D6 og MCCP er anerkendt som PBT/vPvB-stoffer, og brugen af produkter, der potentielt kan føre til udslip af stofferne i miljøet, bør frarådes.

Samlet set dokumenterer kortlægningen af biocidfrie bundmalinger og risikovurderingen, at der findes biocidfrie bundmalinger, som kan betragtes som sikre for både menneskers sundhed og miljøet. Sundhedsrisici i forbindelse med brugen af nogle biocidfrie bundmalinger kan ikke udelukkes. Disse risici er delvist et resultat af forekomst af et

opløsningsmiddel, der også kan være til stede i biocidholdige bundmalinger, og er derfor ikke specifikt relaterede til biocidfrie bundmalinger.

Referencer

Armeli, G., Linari, F., Martorano, G. (1968). Rivievi clinici ed ematochimici in operai esposti all'azione di un chetone superior (MIBK) repetuti a diastanza di 5 anni. Lavoro Umano (20): 418-424.

Camps, M., Barani, A., Gregori, G., Bouchez, A., le Berre, B., Bressy, C., Blache, Y., & Briand, J. F. (2014). Antifouling coatings influence both abundance and community structure of colonizing biofilms: A case study in the Northwestern Mediterranean Sea. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(16), 4821–4831

Cappaert, N., Sjaak F.L Klis, Muijsers, H., Beverly M Kulig, Smoorenburg, G (2001). Simultaneous exposure to ethyl benzene and noise: synergistic effects on outer hair cells. *Hearing Research*, Volume 162(issue 1-2): 67-79.

Daehne, B., Wallis, J., Gartiser, S., Hafner, C., & Watermann, B. (2023). *Einträge bedenklicher Stoffe in Gewässer reduzieren: Erarbeitung von Vergabekriterien für die Zertifizierung von Antifouling-Systemen mit dem Blauen Engel Abschlussbericht*. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/eintraege-bedenklicher-stoffe-in-gewaesser>.

Dansk Sejlunion. (2023). *Personal communication in April 2023, with chairperson Line Markert*. (Dansk Sejlunion).

Donnelly, B., Sammut, K., & Tang, Y. (2022). Materials Selection for Antifouling Systems in Marine Structures. In *Molecules* (Vol. 27, Issue 11). MDPI. <https://doi.org/10.3390/molecules27113408>

Doull, J; Bridges, DA; Kroes, R; Golberg, L; Munros, IC; Paynter, OE; Pitot, HC; Squire, R; Williams, G; Darby, W (1983). The relevance of mouse liver hepatoma to human carcinogenic risk. The Nutrition Foundation, Inc.

Drinkwater, N. R., & Ginsler, J. J. (1986). Genetic control of hepatocarcinogenesis in C57BL/6J and C3H/HeJ inbred mice. *Carcinogenesis*, 7(10), 1701-1707.

Dow Corning Corporation (2002). Effects of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) on LH surge and levels of various sex hormones in female Sprague-Dawley rats. Report No. 2002-I0000-51695

ECB (European Chemicals Bureau, 2003). European Union Risk Assessment Report. *Naphthalene*. <https://echa.europa.eu/documents/10162/4c955673-9744-4d1c-a812-2bf97863906a>.

ECB (European Chemicals Bureau, 2008). European Union Risk Assessment Report. BENZENE CAS No: 71-43-2 EINECS No: 200-753-7 RISK ASSESSMENT, <https://echa.europa.eu/documents/10162/be2a96a7-40f6-40d7-81e5-b8c3f948efc2>.

ECHA. (2002, June). ECHA Technical Notes for Guidance. Human exposure to biocidal products - Guidance on exposure estimation: https://echa.europa.eu/documents/10162/16960215/bpd_guid_tnsg+human+exposure+2002_en.pdf/af2020f7-6cd2-471a-8cf2-efd1a0500fa8.

ECHA. (2012, November). ECHA. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.8: Characterisation of dose [concentration]-response for human health: https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r8_en.pdf/e153243a-03f0-44c5-8808-88af66223258.

ECHA. (2015, October). ECHA Ad hoc Working Group on Human Exposure. Biocides Human Health Exposure Methodology: https://echa.europa.eu/documents/10162/992289/bpr_exposuremethodbiochh_en.rtf/17e40d4c-5f48-4e12-952b-5372bfe2403c?t=1444729148304.

ECHA (2015). ECHA Ad hoc Working Group on Human Exposure. Non-professional use of antifouling paints: exposure assessment for a toddler: https://echa.europa.eu/documents/10162/1154636/recom_5_toddler_sce-nario_en.pdf/869632dd-a47d-455a-a9e5-20c3397983d1?t=1425568034448.

ECHA (2015a). European Chemicals Agency (ECHA) Ad hoc Working Group - Human Exposure. Biocides Human Health Exposure Methodology: https://echa.europa.eu/documents/10162/992289/bpr_exposuremethod-biochh_en.rtf/17e40d4c-5f48-4e12-952b-5372bfe2403c?t=1444729148304.

ECHA. (2016, May). Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment Part E: Risk Characterisation: https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_part_e_en.pdf/1da6cadd-895a-46f0-884b-00307c0438fd.

ECHA. (2016, May 26). ECHA Ad hoc Working Group on Human Exposure. The most appropriate model to be used for the scenario of non-professional application of paints by brushing and rolling: https://echa.europa.eu/documents/10162/1154636/bpc_recommendation10_paints_non-professional_en.pdf/deb086e0-14d7-400c-b5aa-a926f2b26b97?t=1465313742912.

ECHA. (2017a). ECHA Ad hoc Working Group on Human Exposure. Recommendation 14 - Default human factor values for use in exposure assessments for biocidal products: https://echa.europa.eu/documents/10162/1154636/recom_14+default+human_factor_values_biocidal+products_en.pdf/88354d31-8a3a-475a-9c7d-d8ef8088d004?t=1498041450529.

ECHA (2017b). *Guidance on the Biocidal Products Regulation*. Volume III Human Health – Assessment and Evaluation (Parts B+C). https://echa.europa.eu/documents/10162/2324906/biocides_guidance_human_health_ra_iii_part_bc_en.pdf/30d53d7d-9723-7db4-357a-ca68739f5094.

ECHA (2017c). *Guidance on the Biocidal Products Regulation*. Volume IV Environment - Assessment and Evaluation (Parts B + C). https://www.echa.europa.eu/documents/10162/23036412/bpr_guidance_ra_vol_iv_part_b-c_en.pdf/e2622aea-0b93-493f-85a3-f9cb42be16ae

ECHA (2018). SUBSTANCE EVALUATION CONCLUSION as required by REACH Article 48 and EVALUATION REPORT for Naphthalene EC No 202-049-5 CAS No 91-20-3, The Community rolling action plan (CoRAP): <https://echa.europa.eu/documents/10162/c5cb00e9-0ff4-ac35-3db1-24566967fea8>.

ECHA (2019). Committee for Risk Assessment RAC Opinion. 4-methylpentan-2-one (EC / List no: 203-550-1 CAS no: 108-10-1): <https://echa.europa.eu/documents/10162/c5475aa6-9805-714d-d22c-fbc30a5d79ac>.

ECHA. (2020). ECHA Ad hoc Working Group on Human Exposure. Update to HEEG Opinion 15 on the paper by Links et al., 2007 on occupational exposure during application and removal of antifouling paints: https://echa.europa.eu/documents/10162/1154636/recommendation_17_update_heelg_opinion_en.pdf/440878cf-9e68-4fdf-7d6d-5a23a8d8704d?t=1585824107798.

ECHA. (2023a). *Biocidal product factsheet – Silanamine, 1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)-, hydrolysis products with silica*. <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/biocidal-products/-/disbp/factsheet/BE-0026574-0000/authorisationid>

ECHA. (2023b). *New guide available on classifying and labelling titanium dioxide*. <https://echa.europa.eu/de/-/new-guide-available-on-classifying-and-labelling-titanium-dioxide>

ECHA. (2023c). *New hazard classes 2023*. <https://echa.europa.eu/de/new-hazard-classes-2023>

ECHA (2023d). European Union proposal to list Octamethylcyclotetrasiloxane (D4), Decamethylcyclopentasiloxane (D5) and Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6) in Annex B to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.

ECHA. ([cited 2023]). 4-methylpentan-2-one. Retrieved from <https://echa.europa.eu/sv/registration-dossier/-/registered-dossier/14866/7/8>

ECHA. ([cited 2023]). 4-methylpentan-2-one oxime. Retrieved from <https://echa.europa.eu/sv/registration-dossier/-/registered-dossier/27522>

ECHA. ([cited 2023]). Ethylbenzene. Retrieved from <https://echa.europa.eu/sv/registration-dossier/-/registered-dossier/15377>

ECHA. ([cited 2023]). Naphthalene. Retrieved from <https://echa.europa.eu/sv/registration-dossier/-/registered-dossier/15924>

ECHA. ([cited 2023]). Octamethylcyclotetrasiloxane. Retrieved from <https://echa.europa.eu/sv/registration-dossier/-/registered-dossier/15289>

ECHA. ([cited 2023]). Rosin. Retrieved from <https://echa.europa.eu/sv/registration-dossier/-/registered-dossier/15505>

ECHA. ([cited 2023]). Solvent naphtha (petroleum), light arom. Retrieved from <https://echa.europa.eu/sv/registration-dossier/-/registered-dossier/15237>

EMA (European Medicines Agency, 2018). European public MRL assessment report (EPMAR) - Solvent naphtha, light aromatic (all food producing species): https://www.ema.europa.eu/en/documents/mrl-report/solvent-naphtha-light-aromatic-all-food-producing-species-european-public-maximum-residue-limit_en.pdf.

EUR-Lex. (2022). *Judgment of the General Court (Ninth Chamber, Extended Composition) of 23 November 2022. CWS Powder Coatings GmbH and Others v European Commission. Cases T-279/20 and T-288/20.* <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A62020TJ0279>.

Faber W.D.; Roberts, L.S.G. ; Stump, D.G. ; Tardif, R. ; Krishnan, K.; Tort, M.; Dimond, S. ; Dutton, D.; Moran, E. ; Lawrence, W (2006). Two generation reproduction study of ethylbenzene by inhalation in Crl-CD rats. Birth Defects Research, (Part B). 77:10-21.

Fechter L D, Gearhart, C., Fulton, S., Campbell, J., Fisher, J., Na K., Cocker, D., Nelson-Miller, A., Moon, P., Pouyatos, B (2007). Promotion of noise-induced cochlear injury by toluene and ethylbenzene in the rat. Toxicol Sci, 89(2): 542-51.

FLID (2023). *Personal communication in April 2023, with chairperson Jesper Højenvang.* (Foreningen af Lystbådehavne i Danmark).

Gagnaire F, Langlais C, Grossmann S, et al. (2007). Ototoxicity in rats exposed to ethylbenzene and to two technical xylene vapours for 13 weeks. Arch Toxicol 81(2):127-143.

Hansen, H. (2022). Biocidfri bundmaling til alle både & farvande. *Baadmagasin*, 51–54. <https://plus.baadmagasinet.dk/index.php/artikel/alle-artikler/796-biocidfri-bundmaling-til-alle-bade-og-farvande>

Hass, U., Christiansen, S., Andersen, M. D., Abildgaard Rosenberg, S., Egebjerg, K. M., Brandt, S., Nikolov, N. G., Holbech, H., & Ebsen Morthorst, J. (2017). List of Endocrine Disrupting Chemicals. Technical University of Denmark and University of Southern Denmark.

HEEG. (2008). The Human Exposure Expert Group (HEEG) opinions. HEEG opinion 4 - Amendment of TNsG on Human exposure to biocidal products Antifouling painting model : https://echa.europa.eu/documents/10162/1060554/heeg_opinion_4_antifouling_painting_model_TNsG_correction_en.pdf/76e5a0bd-41d9-4c0d-86a6-50a24b8d153f?t=1388670041801.

HEEG. (2010). The Human Exposure Expert Group (HEEG) opinions. HEEG opinion 11 - Exposure model Primary exposure scenario - washing out of a brush which has been used to apply a paint: https://echa.europa.eu/documents/10162/1060554/heeg_opinion_11_washing_out_of_a_brush_en.pdf/7e6436c4-9f84-4174-b9ed-324e02b0cac6?t=1388670047902.

Hempel (2023). *Personal communication in May, with marketing director, Yacht, Thomas Olsen.*

Højenvang, J. (2002). *Udviklingen af alternative antifoulingmetoder til lystbåde (Statusrapport)* (Issue 692).

IARC. (2002). IARC Monographs volume 82. Naphthalene (Group 2B). IARC, 367-435.

IARC. (2013). Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. Volume 101. International Agency for Research on Cancer.

Ielo, I., Giacobello, F., Castellano, A., Sfameni, S., Rando, G., & Plutino, M. R. (2022). Development of Antibacterial and Antifouling Innovative and Eco-Sustainable Sol–Gel Based Materials: From Marine Areas Protection to Healthcare Applications. In *Gels* (Vol. 8, Issue 1). MDPI. <https://doi.org/10.3390/gels8010026>

IMO (International Maritime Organization, 2019). *Anti-fouling systems*. <https://www.imo.org/En/OurWork/Environment/Pages/Anti-Fouling.Aspix>.

IMO GloFouling Partnerships Project (International Maritime Organization, 2022). *Biofouling Management for Recreational Boating: Recommendations to Prevent the Introduction and Spread of Invasive Aquatic Species*. <https://www.sailing.org/document/biofouling-management-for-recreational-boating-recommendations-to-prevent-the-introduction-and-spread-of-invasive-aquatic-species/>.

Iregren, A., Tesarz, M., Wigaeus-Hjelm, E. (1993). Human experimental MIBK exposure: effects on heart rate, performance and symptoms. *Environ Res*, 63: 101-8.

JRC (Joint Research Centre - European Commission 2010). HEEG opinion on Exposure model Primary exposure scenario - washing out of a brush which has been used to apply a paint: https://echa.europa.eu/documents/10162/1060554/heeg_opinion_11_washing_out_of_a_brush_en.pdf/7e6436c4-9f84-4174-b9ed-324e02b0cac6?t=1388670047902.

Karlberg, A.-T., Basketter, D., Goossens, A., & Lepoittevin, J.-P. (1999). Regulatory classification of substances oxidized to skin sensitizers on exposure to air. *Contact Dermatitis*, 183-188.

Karlsson, J., Ytreberg, E., Eklund, B., (2010). Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels. *Environ. Pollut.* 158 (3), 681–687. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.024>.

Klijstra, J. W. (2020). *Field efficacy test of environmentally friendly antifouling products for pleasure boats in The Netherlands*. <https://varendoejesamen.nl/storage/app/media/Nieuws/field-efficacy-test-of-environmentally-friendly-antifouling-products-for-pleasure-boats-in-the-netherlands-endures-waterrecreatie-nederland-varendoejesamen2.pdf>

Lagerström M, Lindgren JF, Holmqvist A, Dahlström M, Ytreberg E. (2018). In situ release rates of Cu and Zn from commercial antifouling paints at different salinities. *Mar Poll Bull* 127: 289-296.

Linari, F., Perelli, F., Varesa, D. (1964). Rilievi clinici ed ematochimici in operai esposti all'azione di un chetone superior: metil-*iosbutil*-chetone. *Arch. Sci.-Med*: 226-239.

Mellert, W., Deckardt, K., Kaufmann, W., van Ravenzwaay, B (2007). Ethylbenzene: 4- and 13-week rat oral toxicity. *Arch. Toxicol.* 81:361-370.

Miljøstyrelsen (2023). Kravspecifikation – Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i biocidfri bundmaling til lystbåde. Kemikalier, Ref. MaTJe, Februar 2023.

NICNAS. (2016). IMAP Group Assessment Report. Low boiling point petroleum naphthas: Human health tier II assessment: https://www.industrialchemicals.gov.au/sites/default/files/Low%20boiling%20point%20petroleum%20naphthas_Human%20health%20tier%20II%20assessment.pdf

NTP (National Toxicology Program, 2000). NTP Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of naphthalene (CAS NO. 91-20-3) in F344/N rats (inhalation studies). National Institutes of Health. Technical report series no. 500.

NTP (National Toxicology Program, 1992). Toxicology and Carcinogenesis Studies of Naphthalene (CAS No. 91-20-3) in B6C3F1 Mice (Inhalation Studies). Natl Toxicol Program Tech Rep Ser, 410: 1-172.

Nurioglu, A. G., Esteves, A. C. C., & De With, G. (2015). Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(32), 6547–6570. <https://doi.org/10.1039/c5tb00232j>

OECD. (2012, April 19). OECD Existing Chemicals Database: <https://hpvchemicals.oecd.org/UI/handler.axd?id=bd162768-5b30-44e0-bfc0-0f639b113191>

Olsen, S.M., Mikolajczak, M., Sørensen, K.F., Larsen, P.B., Christiansen, H., Donau, S.D., Jepsen, L.H. (2019) Substitution of tin catalyst in antifouling paint. Environmental Project No. 2099, August 2019, The Danish Environmental Protection Agency.

Plopper, C.G., Macklin, J., Nishio, S.J., Hyde, D.M. & Buckpitt, A.R (1992). Relationship of cytochrome P-450 activity to Clara cell cytotoxicity. III. Morphometric comparison of changes in the epithelial populations of terminal bronchioles and lobar bronchi in mice, hamsters, and rats after parenteral administration of naphthalene. *Lab. Invest.*, 67, 553–565

Pistone, A., Scolaro, C., & Visco, A. (2021). Mechanical properties of protective coatings against marine fouling: A review. In *Polymers* (Vol. 13, Issue 2, pp. 1–19). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym13020173>

RAC (2012). Annex 1 Background document to the Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of Ethylbenzene. ECHA, Committee for Risk Assessment (RAC).

Rasmussen, T. (2019). Årets store Bundmalingstest. *Baadmagasin*, 568, 46–50.

Rasmussen, T. (2021). Se vinderne. Årets bundmalingstest. *Baadmagasin*, 46–50.

Rhomberg, R., Bailey, A., and Goodman, E. (2010). Hypothesis-based weight of evidence: A tool for evaluating and communicating uncertainties and inconsistencies in the large body of evidence in proposing a carcinogenic mode of action—naphthalene as an example. *Critical Reviews in Toxicology*, 2010; 40(8): 671–696.

Saillenfait, A.M., Gallissot, F., Morel, G. and Bonnet, P (2003). Developmental toxicities of ethylbenzene, ortho-, meta-, para-xylene and technical xylene in rats following inhalation exposure. *Food and Chemical Toxicology*. 41:415-429.

Sánchez-Lozano, I., Hernández-Guerrero, C. J., Muñoz-Ochoa, M., & Hellio, C. (2019). Biomimetic approaches for the development of new antifouling solutions: Study of incorporation of macroalgae and sponge extracts for the development of new environmentally-friendly coatings. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(19). <https://doi.org/10.3390/ijms20194863>

Sfameni, S., Rando, G., Marchetta, A., Scolaro, C., Cappello, S., Urzi, C., Visco, A., & Plutino, M. R. (2022). Development of Eco-Friendly Hydrophobic and Fouling-Release Coatings for Blue-Growth Environmental Applications: Synthesis, Mechanical Characterization and Biological Activity. *Gels*, 8(9). <https://doi.org/10.3390/gels8090528>

Shchukina, E., & Shchukin, D. G. (2019). Nanocontainer-Based Active Systems: From Self-Healing Coatings to Thermal Energy Storage. *Langmuir*, 35(26), 8603–8611. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00151>

Siddiqui, WH, DG Stump, KP Plotzke, JF Holson, and RG Meeks (2007). A two-generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rats exposed by whole-body vapor inhalation. *Reproductive Toxicology* 23: 202-215.

Stout MD et al. (2008). Toxicity and carcinogenicity of methyl isobutyl ketone in F344N rats and B6C3F1 mice following 2-year inhalation exposure. *Toxicology* 244 (2008): 209-19-

Sulkowski, W.J. et al (2002). Effects of occupational exposure to a mixture of solvents to the inner ear: a field study. *Int. J. Occup. Med. Environm. Health*, 15:247-256

Swenberg, J. (1993). Alpha 2u-globulin nephropathy: review of the cellular and molecular mechanisms involved and their implications for human risk assessment. *Environ Health Perspect*, 101(Suppl 6):39-44.

Watermann, B., & Eklund, B. (2019). Can the input of biocides and polymeric substances from antifouling paints into the sea be reduced by the use of non-toxic hard coatings? *Marine Pollution Bulletin*, 144(May), 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.059>

Wezenbeek, J. M., Moermond, C. T. A., & Smit, C. E. (2018). *Antifouling systems for pleasure boats Overview of current systems and exploration of safer alternatives*.

WIL Research Laboratories Inc (1998). An Inhalation Reproductive Toxicity Study of D4 in Female Rats Using Multiple Exposure Regimens. DCC Report no.1998-I000044490.

WI LResearch Laboratories Inc.(2001). A Two Generation Inhalation Reproductive Toxicity and Developmental Neurotoxicity Study of Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in Rats .DCC Report no.2001-I0000-50855.

Ytreberg, E., Karlsson, J., Eklund, B., (2010). Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater. *Sci. Total Environ.* 408 (12), 2459–2466. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.036>. Øverup, S. (2023). Personal communication in April 2023, chief editor Søren Øverup. *Baadmagasin*.

Bilag 1. Lists of H-codes

Tabel 0-1: Hazard classes and H-codes relating to physical hazards. Taken from Annex I of the CLP Regulation

Explosive	Flam- amable	Aerosols	Oxidising gases	Gas un- der pres- sure	Flammable liquids and solids	Self-reactive substances	Pyrophoric liquids and solids	Self heating sub- stances	Substances and mixtures which in contact with water emit flammable gases	Oxidising liquids and solids	Organic peroxides	Corrosive to metals	Desensitised explosives
H200	H220	H222	H270	H280	H224	H240	H250	H251	H260	H271	H240	H206	H270
H201	H221	H223		H281	H225	H241		H252	H261	H272	H241	H207	
H202	H230	H229			H226	H242					H242	H208	
H203	H231				H228								
H204	H232												
H205													

Tabel 0-2: Hazard classes and H-codes relating to health and environmental hazards as well as damage to the ozone layer. Taken from Annex I of the CLP Regulation

Acute toxicity	Skin corro- sion/ irrita- tion	Serious eye damage/eye irritation	Respiratory or skin sen- sitisiation	Germ cell mutagenicity	Carcinogenicity	Reproductive toxicity	Specific target or- gan toxicity — sin- gle exposure	Specific target or- gan toxicity — re- peated exposure	Aspiration hazard	Hazardous to the aquatic environment	Hazardous to the ozone layer
H300	H314	H318	H334	H340	H350	H360	H370	H372	H304	H400	H420
H301	(≥1%)	(≥1%)	(≥0.1%)	(≥0.1%)	(≥0.1%)	(≥0.3%)	(≥1%)	(≥1%)	(≥10%)	H410	(≥0.1%)
H302	H315	H319	H317	H341	H351	H361	H371	H373		H411	
H310	(≥10%)	(≥10%)	(≥0.1%)	(≥1%)	(≥1%)	(≥3%)	(≥10%)	(≥10%)		H412	
H311						H362	H335			H413	
H312						(≥0.3%)	(≥20%)			(≥25%)	
H330							H336				
H331							(≥20%)				
H332											

Bilag 2. List of analytes

List of analytes and reporting limits in the target analyses

SoC	Note on method	Substances analysed	Reporting limit [mg/kg]
Zinc oxide	Speciation analyses was not available and total zinc is analysed in the samples.	Zinc	1
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)	Detection of light aromatic hydrocarbons depends on the purity of the used solvent naphtha	5-Methylchrysene	0.1
		Acenaphthene	0.1
		Acenaphthylene	0.1
		Anthracene	0.1
		Benzo[a]anthracene	0.1
		Benzo[a]pyrene	0.1
		Benzo[b]fluoranthene	0.1
		Benzo[c]fluorene	0.1
		Benzo[e]pyrene	0.1
		Benzo[g,h,i]perylene	0.1
		Benzo[j]fluoranthene	0.1
		Benzo[k]fluoranthene	0.1
		Chrysene	0.1
		Cyclopenta[c,d]pyrene	0.1
		Dibenz[a,h]anthracene	0.1
		Dibenzo[a,e]pyrene	0.1
		Dibenzo[a,h]pyrene	0.1
		Dibenzo[a,i]pyrene	0.1
		Dibenzo[a,l]pyrene	0.1
		Fluoranthene	0.1
		Fluorene	0.1
		Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	0.1
		Naphthalene	0.1
		Phenanthrene	0.1
		Pyrene	0.1
VOC	'Residual solvents' analysed in the dried samples	1,1,1-Trichloroethane	0.1
		1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.1
		1,1-Dichloroethane	0.1
		1,1-Dichloroethene	0.1
		1,2,4-Trimethylbenzene	0.1

SoC	Note on method	Substances analysed	Reporting limit [mg/kg]
		1,2-Dibromoethane	1
		1,2-Dichloroethane	0.1
		1,2-Dichloroethylene	0.1
		1,2-Dichloropropane	1
		1,3,5-Trimethylbenzene	0.1
		1,3-Dichloropropylene	1
		1,4-Dioxane	0.1
		1-Butanol	0.1
		1-Propanol	0.1
		2-Butanol	0.1
		2-Butanone	0.1
		2-Propanol	0.1
		3-Chloropropene	1
		3-Methyl-1-butene	1
		4-Ethyltoluene	0.1
		Acetone	0.1
		Benzene	0.1
		Chloroform	0.1
		Cyclohexane	0.1
		Dichloromethane	0.1
		Diethyl ether	0.1
		Butyl acetate	0.1
		Isopropyl acetate	0.1
		Ethanol	1
		Ethyl acetate	0.1
		Ethylbenzene	0.1
		Heptane	0.1
		Hexane	0.1
		Isobutylacetate	0.1
		Methanol	1
		Methylisobutylketon (MIBK)	1
		Pentane	0.1
		Styrene	0.1
		Tetrachloroethene	0.1
		Tetrahydrofurane	0.1
		Toluene	0.1
		Trichlorethene	0.1
		Vinyl chloride	0.1

SoC	Note on method	Substances analysed	Reporting limit [mg/kg]
		Xylene	0.1
		Tert-butyl methyl ether	0.1
Rosin	Analysis of three indicator substances for complex mixture of rosin	7-Oxodehydroabietic acid	1.0
		Abietic acid	1.0
		Dehydroabietic acid	1.0
Siloxanes	Cyclosiloxanes	Hexamethylcyclotrisiloxane (D3)	100
		Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)	100
		Decamethylcyclopentasiloxane (D5)	100
		Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6)	100
MCCP	Complex mixture of chlorinated paraffins with varying chain length and chlorination degree.	MCCP	1000

Bilag 3. Example ES 2 model with solvent naphtha

General Exposure Calculator For Washing Out Of Brushes (HEEG, The Human Exposure Expert Group (HEEG) opinions, 2010) The systemic dermal exposure is calculated as follows:		
Activity and Parameters	Tier 1 No gloves	Units
Volume of brush	200	ml
Volume of paint remaining on brush after painting ($\frac{1}{8}$ of 200 ml = 25 ml)	25	ml
Density of paint (Worst case scenario)	1,50	g/ml
Weight of paint on brush after painting = volume of paint remaining on brush after painting (ml) x density of paint (g/ml)	37,50	g
Concentration of a.s. in paint	50,00	% w/w
A. Weight of a.s. on brush after painting	18750,0000	mg
B. Residues of a.s. on brush after 1st washing (10% of A)	1875,0000	mg
Amount of a.s. removed from the brush into the cleaning fluid (A-B)	16875,0000	mg
C. Weight of a.s. squeezed out from brush onto cloth (50% of B)	937,5000	mg
Cloth absorbs 90% of a.s. squeezed out of brush therefore, weight of a.s. available to contaminate the hand (10% of C)	93,7500	mg
Penetration of a.s. through gloves (No gloves = penetration 100%)	100	%
Weight of a.s. on hand	93,75000	mg
Dermal absorption of a.s. (Worst case = 100% absorption)	100,00	%
Weight of a.s. entering the body	93,75000	mg
D. Weight of a.s. left on the brush after 1st wash and squeezing (B – C)	937,5000	mg
E. Residues of a.s. on brush after 2nd washing (10% of D)	93,7500	mg
Amount of a.s. removed from the brush into the cleaning fluid (D-E)	843,7500	mg
F. Weight of a.s. squeezed out from brush onto cloth (50% of E)	46,8750	mg
Cloth absorbs 90% of a.s. squeezed out of brush therefore, weight of a.s. available to contaminate the hand (10% of F)	4,6875	mg
Penetration of a.s. through gloves	100	%
Weight of a.s. on hand	4,68750	mg
Dermal absorption of a.s.	100,00	%
Weight of a.s. entering the body	4,68750	mg
G. Weight of a.s. left on the brush after 2nd wash and squeezing (E – F)	46,8750	mg
H. Residues of a.s. on brush after 3rd washing (10% of G)	4,6875	mg
Amount of a.s. removed from the brush into the cleaning fluid (G – H)	42,1875	mg
I. Weight of a.s. squeezed out from a brush onto a cloth (50% of H)	2,3438	mg
Cloth absorbs 90% of a.s. squeezed out of brush therefore, weight of a.s. available to contaminate the hand (10% of I)	0,2344	mg
Penetration of a.s. through gloves	100	%
Weight of a.s. on hand	0,23438	mg
Dermal absorption of a.s.	100,00	%
Weight of a.s. entering the body	0,23438	mg
Total weight of a.s. entering the body (to 4 decimal places)	98,6719	mg
Body weight (standard default value)	60	kg
TOTAL SYSTEMIC DERMAL DOSE OF ACTIVE SUBSTANCE (to 4 decimal places)	1,6445	mg a.s./kg bw

Bilag 4. Example ES 4 wet paint model with solvent naphtha

WET PAINT EXPOSURE – Solvent naphtha

Tier 1 Dermal exposure to wet paint

Parameter	Value	Unit
Amount of a.s. per unit treated surface area for wet paint		
Application rate for wet antifouling paint (non-professional) application	0,013	ml paint/cm2
Density of wet paint	1,5	g/ml
Application rate for wet paint	0,0195	mg paint/cm2
Concentration of a.s. in wet paint	50%	% w/w
Amount of a.s. per unit treated surface area for wet paint	0,00975	mg a.s./cm2
Amount of a.s. on palms of both hands from contact with removed wet paint		
Transfer coefficient of wet paint from treated surface to hand	50%	
Amount of a.s. per unit treated surface area for wet paint - that is transferable from treated surface to the hand	0,004875	mg a.s./cm2
Total area of toddler hands in contact with the removed wet paint - <u>palms of both hands</u>	115,2	cm2
Amount of a.s. on palms of both hands from contact with removed wet paint	0,5616	mg a.s.
Systemic DERMAL exposure to wet paint		
Dermal absorption	100%	
Amount of a.s. absorbed through the skin	0,5616	
Toddler body weight	10	kg
Systemic DERMAL exposure to wet paint	0,05616	mg a.s./kg bw/event

Tier 1 Oral exposure via wet paint from hand-to-mouth transfer

Parameter	Value	Unit
Amount of a.s. per unit treated surface area for wet paint		
Application rate for antifouling paint	0,013	ml paint/cm2
Density of wet paint	1,5	g/ml
Application rate for wet paint	0,0195	mg paint/cm2
Concentration of a.s. in wet paint	50%	% w/w
Amount of a.s. per unit treated surface area for wet paint	0,00975	mg a.s./cm2
Amount of a.s. on palms of both hands from contact with removed wet paint		
Transfer coefficient of wet paint from treated surface to hand	50%	
Amount of a.s. per unit treated surface area for wet paint - that is transferable from treated surface to the hand	0,004875	mg a.s./cm2
Total area of toddler hands in contact with the removed wet paint - <u>palms of both hands</u>	115,2	cm2
Amount of a.s. on palms of both hands from contact with removed wet paint	0,5616	mg a.s.
Systemic ORAL exposure to wet paint		
Transfer fraction of wet paint from hand to mouth (i.e. from two fingers only)	10%	
Amount of a.s. transferrable to the mouth	0,05616	mg a.s.
Oral absorption	100%	
Amount of a.s. ingested	0,05616	mg a.s.
Toddler body weight	10	kg
Systemic ORAL exposure to wet paint	0,005616	mg a.s./kg bw/event

Tier 1 Combined systemic exposure from wet paint (DERMAL + ORAL)	0,061776	mg a.s./kg bw/event
---	----------	---------------------

Bilag 5. Example ES 2 dry paint model with solvent naphtha

DRY PAINT EXPOSURE – Solvent naphtha

Tier 1 Dermal exposure to dried paint

Parameter	Value	Unit
Amount of a.s. per unit treated surface area for dried paint		
Application rate for wet antifouling paint (non-professional) application	0,013	ml paint/cm2
Density of wet paint	1,5	g/ml
Application rate for wet paint	0,0195	mg paint/cm2
Concentration of a.s. in dried paint*	0,06%	% w/w
Amount of a.s. per unit treated surface area for dried paint	1,17E-05	mg a.s./cm2
Amount of a.s. on palms of both hands from contact with removed dried paint		
Transfer coefficient of dried paint from treated surface to hand	3%	
Amount of a.s. per unit treated surface area for dried paint - that is transferable from treated surface to the hand	3,51E-07	mg a.s./cm2
Total area of toddler hands in contact with the removed dried paint - <u>palms of both hands</u>	46,08	cm2
Amount of a.s. on palms of both hands from contact with removed wet paint	1,62E-05	mg a.s.
Systemic DERMAL exposure to dried paint		
Dermal absorption	100%	
Amount of a.s. absorbed through the skin	1,62E-05	
Toddler body weight	10	kg
Systemic DERMAL exposure to dried paint	1,62E-06	mg a.s./kg bw/event

Tier 1 Oral exposure via dried paint from hand-to-mouth transfer

Parameter	Value	Unit
Amount of a.s. per unit treated surface area for dried paint		
Application rate for wet antifouling paint (non-professional) application	0,013	ml paint/cm2
Density of wet paint	1,5	g/ml
Application rate for wet paint	0,0195	mg paint/cm2
Concentration of a.s. in dried paint	0,06	% w/w
Amount of a.s. per unit treated surface area for dried paint	0,00117	mg a.s./cm2
Amount of a.s. on palms of both hands from contact with removed dried paint		
Transfer coefficient of dried paint from treated surface to hand	3%	
Amount of a.s. per unit treated surface area for dried paint - that is transferable from treated surface to the hand	3,51E-05	mg a.s./cm2
Total area of toddler hands in contact with the removed dried paint - <u>palms of both hands</u>	46,08	cm2
Amount of a.s. on palms of both hands from contact with removed wet paint	0,001617	mg a.s.
Systemic ORAL exposure to wet paint		
Transfer fraction of dried paint from hand to mouth	50%	
Amount of a.s. transferrable to the mouth	0,000809	mg a.s.
Oral absorption	100%	
Amount of a.s. ingested	0,000809	mg a.s.
Toddler body weight	10	kg
Systemic ORAL exposure to dried paint	8,09E-05	mg a.s./kg bw/event
Tier 1 Combined systemic exposure from wet paint (DERMAL + ORAL)	8,25E-05	mg a.s./kg bw/event

Bilag 6. Input and result data from MAMPEC modelling

Environmental scenario data

FIGUR 0-1 OECD-EU Marina Environmental scenario used for the modelling via MAMPEC

The screenshot displays the MAMPEC 3.1.0.5 software interface. The left sidebar contains a 'Model' tree with 'Environment' (EU MOTAv6 Marina), 'Compound' (Zinc oxide new), 'Emission' (OECD-EU Marina_ZnO - Final...), 'Run' (Run model & view results, Multiple run), and 'Import / Export' (Import, Export, Report). The main window is divided into several panels:

- Description:** EU MOTAv6 Marina
- Environment type:** Marina
- Reference:** ESD-PT21 Table 0.7
- Hydrodynamics:**
 - Tidal period: 12.41 hour
 - Tidal difference: 1.5 m
 - Max. density difference tide: 0.1 kg/m³
 - Non tidal daily water level change: 0 m
 - Flow velocity (F): 1 m/s
- Water characteristics:**
 - SPM concentration: 35 mg/l
 - POC concentration: 1 mg/l
 - DOC concentration: 2 mg/l
 - Chlorophyll: 3 µg/l
 - Salinity: 34 psu
 - Temperature: 9 °C
 - pH: 8
- Layout:**
 - Length: x1 141.5 m, x2 141.5 m
 - Width: y1 141.5 m, y2 141.5 m
 - Depth: 4 m
 - Mouth width: x3 100 m
- General:**
 - Latitude: 50 ° (dec) NH
 - Cloud coverage: 5 class [0-10]
- Sediment:**
 - Depth mixed sediment layer: 0.03 m
 - Sediment density: 1000 kg/m³
 - Degr. organic carbon in sediment: 0 1/d
 - Nett sedimentation velocity: 0.5 m/d
 - Fraction organic carbon in sediment: 2.86E-002
- Wind:**
 - Average wind speed: 0 m/s
 - Fraction of time wind perpendicular: 0
- Flush:**
 - Flush (f): 0 m³/s
 - Max. density difference flush: 0 kg/m³
- Submerged dam specification:**
 - Height of submerged dam: 0 m
 - Width of submerged dam: 0 m
 - Depth-MSL in harbour entrance: 4 m
 - Exchange area harbour mouth (below mean sea level): 400 m²
- Calculated exchange volumes (m³/tide):**
 - Tidal: 3.003E+004 12.20%
 - Horizontal: 1.078E+005 43.77%
 - Density induced: 1.084E+005 44.03%
 - Wind driven: 0.000E+000 0.00%
 - Non tidal: 0.000E+000 0.00%
 - Flushing: 0.000E+000 0.00%
 - Total: 2.462E+005 m³ / tide
 - 307.39 % / tide

Substance specific data

Table 0-3 Substance specific data needed as input for the “Compound” tab in MAMPEC.

Substance Name		Octamethylcyclotetra-siloxane (D4)	Decamethylcyclopentasiloxane (D5)	Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6)	Alkanes, C14-C17, chlorinated (MMCP)	Zinc oxide (ZnO) ⁱ
CAS Number		556-67-2 ⁱⁱ	541-02-6 ⁱⁱⁱ	540-97-6 ^{iv}	85535-85-9 ^v	1314-13-2 ^{vi}
EC Number		209-136-7 ⁱⁱ	208-764-9 ⁱⁱⁱ	208-762-8 ^{iv}	287-477-0 ^v	215-222-5 ^{vi}
Molecular mass [g/mol]		296.62 ⁱⁱ	370.78 ⁱⁱⁱ	444.93 ^{iv}	- ^{vii}	65.4 ^{vi}
Saturised vapour pressure at 20°C [Pa]		132 ⁱⁱ	33.2 ⁱⁱⁱ	5 ^{iv}	0.00027 ^v	1x10 ^{-10vi}
Solubility at 20°C [g/m ³]		0.056 ⁱⁱ	0.017 ⁱⁱⁱ	0.0051 ^{iv}	0.027 ^v	1.5 ^{vi}
Water degradation half-life [d]	Hydrolysis/abiotic (20°C)	3.9 ⁱⁱ	77.4 ⁱⁱⁱ	365 ^{iv}	1000000 ^v	-
	Photolysis (20°C)	n.a.	n.a.	n.a.	1000000 ^v	-
	Biodegradation (aerobic and anaerobic) (20°C)	n.a.	1200 ^{viii}	1200 ^{viii}	186 ^v	-
Sediment degradation half-life [d]	Hydrolysis/abiotic (20°C)	131 ^{ix}	n.a.	n.a.	1000000 ^v	-
	Photolysis (20°C)	n.a.	n.a.	n.a.	1000000 ^v	-
	Biodegradation (aerobic and anaerobic) (20°C)	n.a.	3100 ^{viii}	3100 ^{viii}	186 ^v	-
Octanol-water partition coefficient [10 log K _{ow}]		6.98 ⁱⁱ	8.02 ⁱⁱⁱ	8.87 ^{iv}	7 ^v	-
Partition coefficient K _{oc} [10 log K _{oc} (L/kg _{oc})]		4.22 ⁱⁱ	5.2 ⁱⁱⁱ	5.9 ^{iv}	5.77 ^v	-
Henry's constant at 20°C [Pa m ³ /mol]		1214000 ⁱⁱ	3340000 ⁱⁱⁱ	2540000 ^{iv}	51.3 ^v	-
Melting temperature [°C]		17.7 ⁱⁱ	-38 ⁱⁱⁱ	-3 ^{iv}	0 ^v	-
Acid dissociation constant pK _a		14 ⁱⁱ	14 ⁱⁱⁱ	14 ^{iv}	14 ^v	-
K _d [m ³ /kg]		-	-	-	-	110 ^x

n.a. = not available or data could not be found in the literature, data on saturised vapour pressure for the three cyclic siloxanes was obtained at 23°C not 20°C, Henry's constant for the cyclic siloxanes was also obtained at 25°C instead of 20°C.

ⁱ The amount of needed input data for MAMPEC concerning metals is lower, as such many fields are left empty using “-”.

ⁱⁱ This data was retrieved from the ECHA [REACH D4 Dossier](#) (accessed 26.10.2023).

ⁱⁱⁱ This data was retrieved from the ECHA [REACH D5 Dossier](#) (accessed 26.10.2023).

^{iv} This data was retrieved from the ECHA [REACH D6 Dossier](#) (accessed 26.10.2023).

^v This data was retrieved from the ECHA [REACH MCCP Dossier](#) (accessed 26.10.2023).

^{vi} This data was set to the sole weight of zinc assuming complete dissociation and other values were set to the values used for modelling/calculations of biocides according to instructions from the Danish EPA.

^{vii} A specific molecular weight is not available, as the substance is made up of molecules bearing different masses.

^{viii} This data was also retrieved from the corresponding ECHA REACH Dossier of the substances, however the data is not experimental but simulation data from a reliable study.

^{ix} This data was taken from the environmental risk assessment report by the environment agency of the UK. “Environmental Risk Assessment Report: Octamethyltetra-cyclosiloxane”, 2009, ISBN: 978-1-84911-031-0

^x This data was obtained from Zarime et al. 2014, *American Journal of Environmental Sciences* 2014, 10 (6): 523,529, “Adsorption of Nickel and Zinc by Residual solids”, 10.3844/ajessp.2014.523.529

Emission scenario data and leaching rate

Table 0-4 Input parameters and their sources used for the calculation of the leaching rate

Substance Name	Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)	Decamethylcyclopentasiloxane (D5)	Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6)	Alkanes, C14-C17, chlorinated (MCCP)	Zinc oxide (ZnO)
Percentage of biocide that is released during lifetime [%]	90 ⁱ				
Mass fraction of biocide in biocidal ingredient	1 ⁱ				
Lifetime of antifouling paint [months]	6 ⁱ				
Dryfilm thickness [µm]	94 ⁱⁱ	66 ⁱⁱⁱ	150 ^{iv}	40 ^v	40 ^v
Concentration in weight-%	0.3 ^{vi}	0.3 ^{vii}	1 ^{viii}	5 ^{ix}	1.16 ^x
Density wet [kg/L]	1 ^{vi}	0.945 ^{vii}	1 ^{viii}	1.57 ^{ix}	1.57 ^{ix}
Amount of VOC [kg/L]	0.05 ⁱⁱ	0.286 ⁱⁱⁱ	0.213 ^{iv}	0.517 ^v	0.517 ^v
Density dry [g/L]	0.95 ^{xi}	0.659 ^{xi}	0.787 ^{xi}	1.053 ^{xi}	1.053 ^{xi}
Volume of solids content (based on weight) [%]	95	69.7	78.7	67.1	67.1
Estimated total mass of biocide release per unit area of paint film over the lifetime of the paint [µg/cm ²]	26.72	24.06	171.54	421.16	97.86
Average biocide release rate over the lifetime of the paint = Leaching rate, input MAMPEC [µg/cm ² d]	0.15	0.13	0.94	2.31	0.54

ⁱ These assumptions have been made to be the same for all coatings and are further explained, why they were made in chapter 5.2.

ⁱⁱ This information was taken from the product data sheet for the paint obtained from the supplier.

ⁱⁱⁱ This information was taken from the product data sheet for the paint obtained from the supplier.

^{iv} This information was taken from the product data sheet for the paint obtained from the supplier.

^v This information was taken from the product data sheet for the paint obtained from the supplier.

^{vi} This information was taken from the safety data sheet for the paint obtained from the supplier.

^{vii} This information was taken from the safety data sheet for the paint obtained from the supplier.

^{viii} This information was taken from the safety data sheet for the paint obtained from the supplier.

^{ix} This information was taken from the safety data sheet for the paint obtained from the supplier.

^{xi} Dry density was calculated by subtracting the VOC content from the liquid density, neglecting a decrease in volume.

Formulars for calculating leaching rate

$$M_{rel} = \frac{L_a \times a \times W_a \times \rho \times DFT}{VS} \quad (1)$$

$$\bar{R} = \frac{M_{rel}}{\left(\frac{365 \times t}{12}\right)} = 0.0329 \times \frac{M_{rel}}{t} \quad (2)$$

Parameter	Symbol	Unit
Percentage of biocide that is released from the paint film during the lifetime of the paint	L_a	%
Mass fraction of biocide in the biocidal ingredient	a	-
Content of biocidal ingredient in the paint formulation as manufactured	W_a	% by mass
Density of the paint as manufactured	ρ	Kg dm ⁻³ (g cm ⁻³)
Dry film thickness specified for the lifetime of the paint	DFT	µm
Volume Solids content (Volume of dry paint film versus volume of paint as manufactured)	VS	% by volume
Lifetime of the antifouling paint	t	Months
Estimated total mass of biocide released per unit area of paint film over the lifetime of the paint	M_{rel}	µg cm ⁻²
Average biocide release rate over the lifetime of the paint = Leaching rate, input MAMPEC	R	µg cm ⁻² d ⁻¹

Emissions scenarios:

Tabel 0-5: Parameters used to simulate the Service life scenario of pleasure crafts.

Category	Value	Comment/Justification
Boat length	0-10 m	As most boats in the harbour are Pleasure crafts that don't exceed this length
Surface area	30.7	This value is based on a report by the European Commission ¹ , in which it was determined based on surveys and experience
Number of boats	276	This was the number of boats agreed upon with the Danish EPA
Application factor*	100%	In a worst-case scenario, it was assumed, that for all boats the same paint with the same concentration was used

* Most relevant factor that can be changed for a tier 2 exposure assessment.

Tabel 0-6: Parameters used to simulate the consumer paint removal of pleasure crafts.

Category	Value	Comment/Justification
Removal period	90 days	This value is based on a report by the European Commission ¹ , in which this was determined from experience and surveys.
No. of ships treated per period	193	According to the report EC 2004 ¹ , for roughly 70% of the ships in the harbour, consumers are annually removing the paint themselves, 10% of paint removals are performed professionally and the paint of 20% of boats is not maintained each year.
Fraction of paint removed by high pressure washing (HPW)	1	In EC 2004 ¹ , it is discussed, that HPW usually removes the top coat completely, and as this assessment is focusing on the removal of the top coat only, the fraction removed is set to 1.
Fraction of paint removed by abrasion	-	As described above, only removal of the top layer is considered in this scenario. Further if sanding (abrasion) is done, the model assumes, that it is performed in appropriate places, as such the removed paint cannot enter the sea water directly. As this is a worst case calculation, the parameter was set to 0.
Concentration of active ingredient in the paint	-	No uniform factor was used, as the concentration was depended on the substance used

¹ [Harmonisation of Environmental Emission Scenarios: An Emission Scenario Document for Antifouling Products in OECD countries." EC 2004](#)

Fraction of active ingredient remained in exhausted paint by HPW	0.1	As the leeching rate is calculated with a loss of 90% of the active ingredient over the service lifetime, only 10% remain.
Fraction of active ingredient remained in exhausted paint by abrasion	-	As no abrasion is evaluated in this scenario, this factor is irrelevant.
Amount of paint applied per boat	2.5 L	This value was obtained as a rough estimate of paint needed for the average boat surface area considering the average paint thickness. The value is also taken from EC 2004 ¹ .
Fraction to surface water *	1	This value is set to 1 as a worst-case scenario as if all boats are high pressure washed in the close proximity of the harbour leading to all the washing water being released back into the ocean.

* Most relevant factor that can be changed for a tier 2 exposure assessment.

Further, the background concentration used in this assessment was assumed to be 0.

Tabel 0-7: PEC-values obtained if during the scenario only service life is taken into account disregarding maintenance

PEC values	Octamethylcyclotetra-siloxane (D4)	Decamethylcyclopenta-siloxane (D5)	Dodecamethylcyclohexa-siloxane (D6)	Alkanes, C14-C17, chloro (MCCP)	Zinc oxide (ZnO)
Harbour water "freely dissolved" (average concentration) [µg/L]	1.48x10 ⁻²	1.11x10 ⁻²	4.82x10 ⁻²	1.39x10 ⁻¹	1.18x10 ⁻²
Harbour "suspended matter" (average concentration) [mg/kg dw]	7.0x10 ⁻³	5.01x10 ⁻²	1.09	2.34	1.29

Tabel 0-8: PEC/PNEC values obtained if during the scenario only service life is taken into account disregarding maintenance

PEC/PNEC values	Octamethylcyclotetra-siloxane (D4)	Decamethylcyclopenta-siloxane (D5)	Dodecamethylcyclohexa-siloxane (D6)	Alkanes, C14-C17, chloro (MCCP)	Zinc oxide (ZnO)
Harbour water "freely dissolved" (average concentration)	9.84x10 ⁻²	9.22x10 ⁻²	- ⁱ	6.98x10 ⁻¹	3.5x10 ⁻³
Harbour "suspended matter" (average concentration)	2.33x10 ⁻²	4.55x10 ⁻²	8.1x10 ⁻¹	9.03x10 ⁻¹	2.65x10 ⁻²

ⁱ A value could not be determined, as no PNEC value was available

Tabel 0-9: PEC-values obtained if during the scenario only maintenance is taken into account disregarding service life

PEC values	Octamethylcyclotetra-siloxane (D4)	Decamethylcyclopenta-siloxane (D5)	Dodecamethylcyclohexa-siloxane (D6)	Alkanes, C14-C17, chloro (MCCP)	Zinc oxide (ZnO)
Harbour water "freely dissolved" (average concentration) [µg/L]	7x10 ⁻⁵	6x10 ⁻⁵	1.2x10 ⁻⁴	1.09x10 ⁻³	9x10 ⁻⁵
Harbour "suspended matter" (average concentration) [mg/kg dw]	3x10 ⁻⁵	2.5x10 ⁻⁴	2.67x10 ⁻³	1.83x10 ⁻¹	1x10 ⁻¹

Tabel 0-10: PEC/PNEC values obtained if during the scenario only maintenance is taken into account disregarding service life

PEC/PNEC values	Octamethylcyclotetrasiloxane (D4)	Decamethylcyclopentasiloxane (D5)	Dodecamethylcyclohexasiloxane (D6)	Alkanes, C14-C17, chloro (MCCP)	Zinc oxide (ZnO)
Harbour water "freely dissolved" (average concentration)	4.5x10 ⁻⁴	4.6x10 ⁻⁴	- ⁱ	5.45x10 ⁻³	3x10 ⁻⁵
Harbour "suspended matter" (average concentration)	1.1x10 ⁻⁴	2.3x10 ⁻⁴	1.98x10 ⁻³	7.06x10 ⁻³	2.1x10 ⁻⁴

ⁱ A value could not be determined, as no PNEC value was available

Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i biocidfri bundmaling til private lystbåde

Et stigende antal bundmalinger uden biocider markedsføres som miljømæssigt bedre alternativer til biocidholdige bundmalinger for at beskytte lystbåde mod begroning. Formålet med denne undersøgelse er at afklare, om der findes funktionelle, biocidfrie alternativer til biocidholdige bundmalinger, og at få viden om deres miljø- og sundhedsrisici.

65 bundmalinger, der markedsføres som biocidfri, blev identificeret, og 13 af disse blev vurderet som relevante for det danske marked. Kemiske analyser af udvalgte bundmalinger blev udført for at få yderligere data om tilstedeværelsen af problematiske stoffer, som supplement til de data, der var tilgængelige fra produkternes sikkerhedsdatablade.

Risikovurderingen for forbrugernes sundhed ved anvendelse af biocidfri bundmaling konkluderede, at fem ud af de 13 biocidfrie bundmalinger indeholder farlige stoffer, for hvilke sundhedsrisikoen ikke kan betragtes som kontrolleret. Der blev ikke identificeret nogen sundhedsrisiko for de øvrige otte malinger.

Miljørisikoen blev vurderet for vand og sediment i en typisk lystbådehavn. Miljørisikoen kan betragtes som kontrolleret baseret på den enkle kvantitative risikovurderingsmetode og suppleret med en kvalitativ evaluering af miljøeksponeringen.

Samlet set dokumenterer undersøgelsen, at der findes biocidfrie bundmalinger, og at de fleste af dem kan betragtes som sikre for både menneskers sundhed og miljøet. Sundhedsrisici relateret til brugen af nogle biocidfrie bundmalinger kan ikke udelukkes. Sundhedsrisikoen relateres delvis til et opløsningsmiddel, der også kan være til stede i biocidholdige bundmalinger, hvilket gør, at denne risiko ikke er specifik for biocidfrie bundmalinger.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
DK - 5000 Odense C

www.mst.dk