



Miljø- og  
Ligestillingsministeriet  
Miljøstyrelsen

# Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i brillestel

Kortlægning af kemi-  
ske stoffer i forbruger-  
produkter nr. 201

Marts 2025

Titel: Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i brillestel

Formål:

Dette projekt havde til formål at kortlægge de materialer og potentielt problematiske stoffer, der kan findes i brillestel, især plastikbriller, som kan forårsage allergiske reaktioner som hævelser og eksem. Formålet var derudover, via kemiske analyser og risikoberegninger, at vurdere om specifikke indholdsstoffer i brillestel af plastik, og i forskellige prisklasser, kan udgøre en risiko for børn eller voksne brugere.

Udarbejdet af: DHI A/S og FORCE Technology

Udarbejdet for: Miljøstyrelsen

Finansieret af: Miljøstyrelsen

Leveringsdato: 6. februar 2025

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Sara Højriis (DHI A/S)

Poul Bo Larsen (DHI A/S)

Ingelise Dige Semark (DHI A/S)

Dorthe Nørgaard Andersen (DHI A/S)

Pia Brunn Poulsen, FORCE Technology

Rikke Munch Gelardi, FORCE Technology

Susann Geschke, FORCE Technology

ISBN: 978-87-7038-724-8

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

# Indhold

<b>Forord</b>	<b>6</b>
<b>Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i brillestel</b>	<b>1</b>
<b>Forord</b>	<b>5</b>
<b>Sammenfatning</b>	<b>6</b>
<b>Summary</b>	<b>10</b>
<b>Ordforklaringer</b>	<b>15</b>
<b>1. Indledning</b>	<b>17</b>
1.1 Baggrund	17
1.2 Formål	17
1.3 Afgrænsning	17
1.4 Projektfaser	17
<b>2. Lovgivning</b>	<b>19</b>
2.1 REACH	19
2.2 Medicinsk udstyr	19
2.3 CE-mærkning	20
2.4 Kontrol af overholdelse af gældende lovgivning	20
<b>3. Kortlægning</b>	<b>22</b>
3.1 Det danske marked for brillestel	23
3.2 Identifikation af materialetyper til brillestel	23
3.2.1 Danske optikers udvalg af briller	23
3.2.2 Andre brilleforhandlere og deres udvalg af briller	25
3.2.3 Genanvendt plast	26
3.2.4 Identificerede materialetyper	27
3.3 Identifikation af problematiske stoffer i brillestel	27
3.3.1 DHI's plastmateriale database	28
3.3.2 Litteratursøgning	31
3.3.3 Kontakt til Videncenter for Allergi	37
3.3.4 Opsummering, identifikation af problematiske stoffer i brillestel	38
3.4 Udvælgelse og indkøb af brillestel til analyser	44
3.5 Eksponeringsscenerier	44
<b>4. Screeningsanalyser</b>	<b>46</b>
4.1 Analysemæssige problemstillinger	46
4.2 FT-IR til identifikation af materiale i brillerne	47
4.2.1 Resultater af FT-IR analyser	47
4.3 Prøveforberedelse til GC-MS og TLC	48
4.4 TLC til identifikation af visse farvestoffer	49
4.5 GC-MS-screening for organiske stoffer	52

4.6	Prioritering af stoffer til migrationsanalyser	60
4.6.1	Overordnet farevurdering og prioritering af de vigtigste stoffer fra GC-MS-screeningen	65
4.6.2	Konklusion vedr. prioritering af stoffer til migrationsanalyser	67
<b>5.</b>	<b>Migrationsanalyser</b>	<b>69</b>
5.1	Valg af migrationsvæske	69
5.2	Analysemetode	69
5.2.1	Prøveforberedelse	70
5.2.2	Udførelse af migrationsforsøg og kvalitetsdata af analysemetoden	70
5.3	Resultater af migrationsanalyserne	71
5.4	Diskussion af analyseresultaterne	73
5.4.1	Diskussion af farvede migrationsvæsker	73
<b>6.</b>	<b>Farevurdering</b>	<b>75</b>
6.1	Drometrizol (CAS 2440-22-4)	76
6.1.1	Generelle data	76
	Kemisk sumformel	76
6.1.2	Toksikologiske data	77
6.2	4-tert-amylphenol (CAS 80-46-6)	79
6.2.1	Generelle data	79
	Kemisk sumformel	79
6.2.2	Toksikologiske data	79
6.3	o-Acetyltriethylcitrat (CAS 77-89-4)	82
6.3.1	Generelle data	82
	Kemisk sumformel	82
6.3.2	Toksikologiske data	82
6.4	Triethylcitrat (CAS 77-93-0)	85
6.4.1	Generelle data	85
	Kemisk sumformel	85
6.4.2	Toksikologiske data	85
6.5	Sammenfatning	87
<b>7.</b>	<b>Risikovurdering</b>	<b>88</b>
7.1	Metode	88
7.2	Eksponeringsvurdering	88
7.3	Risikovurdering	90
7.3.1	Risikovurdering af de enkelte brillestel	90
7.4	Usikkerheder i vurderingerne	94
7.5	Samlet overblik og diskussion	95
	<b>Referencer</b>	<b>98</b>

# Forord

## Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i brillestel

I dette projekt er forekomsten af problematiske stoffer i brillestel, som er tilgængelige for den danske forbruger, undersøgt. Da der de sidste år har været en stigende forekomst af allergitilfælde ved brug af plastikstel forårsaget af farvestoffer i plastikken, har farvestoffer og sensibiliserende stoffer været i fokus.

I rapporten præsenteres resultater af kortlægningen, de kemiske analyser samt fare- og risikovurderingen.

Projektet blev gennemført af DHI A/S med FORCE Technology som underleverandør af de kemiske analyser. Herudover har branchen og Videncenter for Allergi bidraget med vigtig viden til projektet.

Projektets deltagere:

- Sara Højriis, DHI A/S
- Poul Bo Larsen, DHI A/S
- Ingelise Dige Semark, DHI A/S
- Dorthe Nørgaard Andersen, DHI A/S
  
- Pia Brunn Poulsen, FORCE Technology
- Rikke Munch Gelardi, FORCE Technology
- Susann Geschke, FORCE Technology

Projektet blev fulgt af medarbejdere fra Miljøstyrelsen:

- Maria Thestrup Jensen
- Grete Lottrup Lotus

Projektet blev finansieret af Miljøstyrelsen

Projektet blev gennemført i perioden november 2023 til november 2024.

# Sammenfatning

## *Formål*

Miljøstyrelsen modtager løbende henvendelser fra borgere, som oplever gener som fx hævelser og eksem forbundet med brug af briller af plast, og også Videncenter for Allergi beretter om en stigning af patienter med ansigtseksem efter hudkontakt med plastbriller og -brillestænger.

Dette projekt har til formål at kortlægge materialer anvendt til brillestel og hvilke problematiske stoffer, der potentielt kan forekomme i brillestel, hvor især brillestel i plast er i fokus pga. indhold af farvestoffer og andre tilsætningsstoffer. Ved hjælp af kemiske analyser og kendskab til stoffernes skadelige effekter er indhold af problematiske kemiske stoffer identificeret i en række brillestel, og risikoen for forbrugerne ved brug af brillestellene er vurderet.

## *Kortlægning og vidensindsamling*

I kortlægningen er viden vedrørende materialer anvendt til brillestel indsamlet via hjemmesider eller direkte kontakt til en række store optikerkæder, producenter og øvrige brilleforhandlere, fx supermarkeder og byggemarkeder. Indtrykket fra denne vidensindsamling er, at viden vedrørende de anvendte brillestelsmaterialer og deres kemiske sammensætning generelt er meget begrænset: I mange tilfælde blev materialerne blot karakteriseret som plast eller kunststof, men nogle aktører på markedet kunne yderligere differentiere deres produkter i forskellige plastkategorier som fx acetat, cellulosepropionat, nylon, polycarbonat eller polyetherimide. Generelt forelå der ingen viden om indhold af problematiske stoffer eller konkrete indholdsstoffer som fx UV-beskyttende stoffer, antioxidanter, blødgørere og farvestoffer. M.h.t. metalstel var man opmærksom på indhold af nikkel som et allergifremkaldende stof.

Yderligere fremkom der et billede af et meget bredt forgrenet marked for brillestel, hvor en af de større optikerkæder oplyste, at de har op mod 40 forskellige leverandører, som hver leverer op til 20 forskellige brands/mærker af brillestel.

## *Problematiske stoffer*

Ud fra viden indsamlet fra Videncenter for Allergi og ud fra yderligere søgning i faglitteratur er der indsamlet viden om en lang række problematiske stoffer, som anvendt i brillestel potentielt kan udgøre en risiko for forbrugerne. TABEL 17 i denne rapport oplister således 17 farvestoffer, hvor det primært er stoffernes allergifremkaldende effekt der er i fokus, mens TABEL 18 oplister 45 øvrige indholdsstoffer i plast, som for de flestes vedkommende er klassificeret for enten kræftfremkaldende, mutagene, reproduktionstoksiske eller allergifremkaldende effekter.

## *Screeningsanalyser*

Efter aftale med Miljøstyrelsen blev der indkøbt/indsamlet 19 brillestel/brillestelsmaterialer af kunststof eller plast fra internetbutikker eller producenter. Der blev indkøbt brillestel, så de repræsenterede det marked, der blev set i kortlægningen mht. materiale (plasttype), farve, pris og design. Der blev imidlertid kun indkøbt og analyseret brillestel eller hockeyender (gummirør sat på brillestænger af metal) af plast eller gummi. Fire ud af de 19 brillestel var børnebriller. For hovedparten af de 19 brillestel blev der foretaget en FT-IR-analyse til identifikation af materialet i brillerne. De fleste briller bestod af celluloseacetat eller cellulosepropionat, men der blev også identificeret brillemateriale af nylon, polycarbonat og andre plastblandinger.

Herudover blev anvendt såkaldt tyndtlagskromatografi (TLC) til at screene for muligt indhold af udvalgte allergifremkaldende farvestoffer i de indkøbte brillestænger. Generelt var metoden ikke optimal til påvisning af farvestoffer, bl.a. var nogle af farvestofferne svære at adskille og

dermed svære at identificere. Ved screeningen blev der dog påvist Solvent Orange 60 i flere brillestel, men også en mulig identifikation af Solvent Yellow 14, Solvent Red 179, Disperse Orange 3, CI Solvent Yellow 1 og Disperse Red 1 i enkelte brillestel. Resultatet af TLC-screeningen tydede således på, at 11 ud af 19 brillestel indeholdt et eller flere allergifremkaldende farvestoffer, der tidligere har givet allergiske reaktioner hos brillebærere.

Endelig blev der foretaget en GC-MS-screening for semikvantitativ bestemmelse af indhold af flygtige/semiflygtige organiske stoffer i ekstrakter fra de 19 brillestel. Denne GC-MS-screening identificerede flere ftalater i en lang række af de undersøgte brillestænger. Ftalaten DEP blev identificeret i flere af de undersøgte brillestænger/materialer, og for en håndfuld af brillestængerne var indholdet muligvis 10 % eller mere. En lang række andre organiske stoffer blev desuden identificeret i ekstrakterne fra brillestængerne, men kun et fåtal af stofferne har en EU-harmoniseret klassificering med enten CMR-effekter eller sensibiliserende effekter. Indholdet af disse stoffer i brillestængerne var dog sandsynligvis meget lavt.

Ved den endelige prioritering af stoffer fundet i screeningsanalyserne til videre migrationsanalyse og risikovurdering blev følgende kriterier anvendt til udpegning af stoffer:

- Antal af brillestel, hvor stoffet er fundet
- Skønnet høj indholdsmængde ved screeningsanalysen, så stoffet forventes at kunne identificeres i en migrationsvæske
- Kritisk effekt af stoffet, med fokus på allergifremkaldende effekter

Det blev besluttet ikke at fokusere på farvestoffer i migrationsanalyserne, idet allergirisikoen ved anvendelse af disse er forholdsvis velkendt, bl.a. har Videncenter for Allergi haft flere patienter, der har haft allergiske reaktioner overfor bestemte farvestoffer.

Ved at anvende ovenstående kriterier blev 13 organiske stoffer fra screeningsanalysen udvalgt til nærmere vurdering for kritiske effekter, og ud fra en samlet vurdering af disse stoffer blev følgende fire stoffer udvalgt og hjemkøbt som referencestoffer til de efterfølgende migrationsanalyser:

- Drometrisol (CAS 2440-22-4)
- 4-tert-amylphenol (CAS 80-46-6)
- o-acetyltriethylcitrat (CAS 77-88-9)
- Triethylcitrat (CAS 77-93-0)

#### *Migrationsanalyser*

De seks brillestel, hvor de fire udvalgte stoffer blev identificeret ved GC-MS-screeningen i højest koncentration, blev udvalgt til migrationsanalyser. Resultatet af migrationsanalysen var, at de fire stoffer drometrisol, 4-tert-amylphenol, o-acetyltriethylcitrat og triethylcitrat blev identificeret i migrationsvæsken for hhv. fem, tre, seks og seks af de seks undersøgte brillestel. Dvs. at alle fire stoffer migrerer ud af brillestængerne og derved potentielt kan være årsag til allergiske reaktioner. Stofferne o-acetyltriethylcitrat og triethylcitrat migrerede ud af brillestængerne i de højeste mængder, men klart den højeste migration blev observeret for o-acetyltriethylcitrat i brille 11 og 13.

#### *Farevurdering*

Farevurderingen af de fire stoffer blev foretaget ved at indsamle toksikologiske data fra stoffernes REACH-registreringsdossier kombineret med data fra internationale ekspertvurderinger. I et enkelt tilfælde var det endvidere nødvendigt at indhente toksikologisk originallitteratur på stofferne.

Baseret på disse data blev kritiske effekter i forbindelse med lokal hudeksponering vurderet (irritation og hudsensibilisering) samt kritiske systemiske effekter (dvs. effekter på indre organer, der kan fremkomme efter stoffet er optaget og fordelt i kroppen).

Baseret på disse data blev der beregnet tolerable eksponeringsniveauer (DNEL-værdier) for stofferne, dels udtrykt som  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  på huden (til risikovurdering for lokale effekter) og dels udtrykt som  $\mu\text{g}/\text{kg lgv}/\text{dag}$  (til risikovurdering for systemiske effekter).

#### *Eksponeringsvurdering*

##### *Lokal eksponering af hudoverfladen.*

Analyseresultaterne fra migrationstesten er angivet i mængde stof afgivet pr.  $\text{cm}^2$  fra brillestelene efter 72 timers migration. Værdierne anvendes som et worst-case estimat til at vurdere, hvor meget huden bliver udsat for per  $\text{cm}^2$  hud per dag ved at gange den målte migrationsværdi med faktoren 18 timer/72 timer = 0,25, idet det antages, at brillerne bæres op til 18 timer om dagen. Ved beregning antages således, at brillerne over tid afgiver den samme mængde stof per  $\text{cm}^2$  som målt i migrationsanalyserne.

##### *Samlet eksponering ved kontakt med brillestel.*

Den samlede eksponering fra et brillestel i enheden  $\mu\text{g}/\text{kg lgv}/\text{dag}$  kan beregnes ud fra den daglige afgivelse af stof per  $\text{cm}^2$  brillestel ganget med det areal af brillestellet, der er i kontakt med brugerens hud og divideret med legemsvægten:

$$\text{Samlet eksponering } (\mu\text{g}/\text{kg lgv}/\text{dag}) = \text{samlet kontaktflade } (\text{cm}^2) \times \text{daglig afgivelse per cm}^2 (\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dag})/60 \text{ kg}$$

I ovenstående udtryk er anvendt en legemsvægt på 60 kg for den voksne bruger, mens der er anvendt en legemsvægt på 35 kg for børn.

#### *Risikovurdering*

I selve risikovurderingen sammenholdes eksponeringsværdierne med de tolerable eksponeringsniveauer for stofferne (dvs. DNEL-værdierne). Dette gøres ved at beregne Risikokarakteriseringsratioen, RCR:

$$\text{RCR} = \text{Eksponeringsværdi} / \text{DNEL-værdi}$$

I de tilfælde hvor eksponeringen overstiger DNEL, vil RCR-værdien blive over 1, hvilket indikerer, at der er en potentiel risiko i forhold til eksponeringen.

I de tilfælde hvor eksponeringen er lavere end DNEL, vil RCR-værdien blive under 1, hvilket indikerer, at eksponeringen ikke vil udgøre nogen risiko.

I grænsetilfælde, hvor RCR-værdien ligger lige over eller lige under 1, vil det være nødvendigt at analysere data nærmere m.h.t. usikkerheder ved beregningerne og de forudsætninger, der er foretaget ved eksponeringsvurderingen og ved DNEL-fastsættelsen.

For hvert af brillestellene er der udarbejdet en risikovurderingstabel med RCR-værdier for lokale effekter og RCR-værdier for systemiske effekter. Kun for brillestel nr. 11 og 13 blev der fundet RCR-værdier over 1, mens RCR-værdierne for de øvrige stel lå væsentligt under 1.

I tabellen nedenfor er resultaterne af risikovurderingerne af de seks brillestel sammenfattet, dels baseret på de kvantitative analyser fra migrationstesten og dels baseret på screeningsanalyserne m.h.t. indhold af farvestoffer i TLC-ekstrakterne:



	Risikovurdering for migration af 4-tert-amylphenol o-acetyltriethylcitrat triethylcitrat drometrizol			Risikovurdering for kvalitative fund i TLC-ekstrakt af Solvent Orange 60; Solvent Red 179; CI Solvent Yellow 1; Disperse Orange 3; Disperse Red 1
	Lokale effekter	Systemiske effekter	Kritisk indholdsstof	Farvestof i TLC-ekstrakt Potentiel risiko
<b>Brillestel 4</b>	Ingen risiko	Ingen risiko	-	Svag lyserød migrationsvæske. Ingen fund af de ovenstående farvestof- fer.
<b>Brillestel 11</b>	Mulig risiko, allergi	Mulig risiko*	o-acetyltriethylcitrat	Mørkeblå migrationsvæske. Solvent Orange 60 og Solvent Red 179. For begge er der observeret hudallergi ifm. anvendelse i brillestel. Mulig allergiri- siko.
<b>Brillestel 13</b>	Mulig risiko, allergi	Mulig risiko*	o-acetyltriethylcitrat (triethylcitrat)	Farveløs migrationsvæske. Ingen fund af de ovenstående farvestof- fer.
<b>Brillestel 16</b>	Ingen risiko	Ingen risiko	-	Kraftig brun/orange migrationsvæske. Solvent Orange 60 for hvilket der er set hudallergi ifm. anvendelse i brillestel. Mu- lig allergirisiko.
<b>Brillestel 17</b>	Ingen risiko	Ingen risiko	-	Svag lyserød migrationsvæske. CI Solvent Yellow 1. Stoffet har en EU- harmoniseret klassificering med Carc 1B H350. Ukendt risiko.
<b>Brillestel 18</b>	Ingen risiko	Ingen risiko	-	Rød migrationsvæske. Disperse Orange 3 og Disperse Red 1. For begge stoffer er der set hudallergi ifm. anvendelse i brillestel. Mulig allergirisiko.

\*: angiver at den beregnede risiko er behæftet med stor usikkerhed

Det skal bemærkes, at farvestofferne angivet i tabellen alene er identificeret i ekstrakter fra brillerne ved de udførte TLC-screeninger og er således *ikke* forsøgt identificeret i migrationsvæsken. At migrationsvæsken er farvet kan skyldes et af farvestofferne identificeret ved TLC-screeningen, men der kan også være tale om andre farvestoffer, da migrationsvæsken *ikke* er TLC-screenet.

Som det ses, er det stoffet o-acetyltriethylcitrat (anvendes som plastblødgører), der giver anledning til risiko for hudsensibilisering for de to brillestel nr. 11 og 13. Dette skyldes især den høje lokale eksponering på henholdsvis 965 µg/cm<sup>2</sup> og 4300 µg/cm<sup>2</sup> på huden af stoffet, hvilket medførte RCR-værdier på henholdsvis 13 og 58. Også for de systemiske effekter opnåedes RCR-værdier over 1 for dette stof i begge brillestel, men her vurderes usikkerheden m.h.t. eksponeringen over tid og fastsættelsen af DNEL-værdien for usikker til at kunne drage en mere pålidelig konklusion.

Samlet set har rapporten således kunnet udpege en række problematiske - primært allergifremkaldende - stoffer anvendt i brillestel, samt påvist at disse kan migrere ud af brillestellene og medføre allergirisiko for brugeren. Det skal nævnes, at stoffet o-acetyltriethylcitrat ikke tidligere er angivet som kritisk stof i brillestel. Samtidig kan det konstateres, at der kun er meget begrænset opmærksomhed og viden om anvendelsen af problematiske tilsætningsstoffer i brillebranchen.

# Summary

## *Objective*

The Danish Environmental Protection Agency regularly receives enquiries from citizens who experience discomfort such as swelling and eczema in connection with the use of plastic spectacles, and the National Allergy Research Centre also reports an increase in patients with facial eczema after skin contact with plastic spectacles and temples.

This project aims to map the materials used in spectacle frames and the substances of concern that may be present in spectacle frames, with a particular focus on plastic frames due to their content of dyes and other additives. Using chemical analysis and knowledge of the harmful effects of the substances, the content of problematic chemical substances in a range of frames was identified and risk assessment for consumers was made for selected frames.

## *Mapping and knowledge gathering*

The survey gathered knowledge about the materials used in spectacle frames through websites or direct contact with a number of large optician chains, manufacturers and other spectacle retailers such as supermarkets and DIY stores. The impression from this knowledge gathering is, that knowledge regarding frame materials used and their chemical composition is generally very limited: In many cases the materials were simply described as plastic or synthetic, however, some market players were able to further differentiate their products into different plastic categories such as acetate, cellulose propionate, nylon, polycarbonate or polyetherimide. In general, there was a lack of knowledge about the content of problematic substances or specific ingredients such as UV filters, antioxidants, plasticisers and dyes. In the case of metal frames, there was an awareness of the presence of nickel, which is a well-known skin sensitiser.

One of the larger optician chains stated that they had up to 40 different suppliers, each of which supplied up to 20 different brands of spectacle frames, which added to the overall picture of a very wide differentiated market for spectacle frames.

## *Substances of concern*

Based on information gathered from the National Allergy Research Centre and further searches in the literature, a large number of substances of concern have been identified that may pose a risk to consumers when used in spectacle frames. TABEL 17 in this report lists 17 dyes considered as skin sensitisers, while TABEL 18 lists 45 other ingredients in plastic, most of which are classified as either carcinogenic, mutagenic, toxic to reproduction or as skin sensitisers.

## *Screening analyses*

In agreement with the Danish Environmental Protection Agency, 19 frames/frame materials made of plastic or synthetic materials were purchased/collected from online shops or from manufacturers. The frames were purchased to represent the current market in terms of material (type of plastic), colour, price and design. However, only plastic or rubber frames or hockey ends (rubber tubes attached to metal temples) were purchased and analysed. Four of the 19 frames were children's frames. For the majority of the 19 frames, FT-IR analysis was performed to identify the material of the frames. Most of the frames were made of cellulose acetate or cellulose propionate, but frames made of nylon, polycarbonate and other plastic blends were also identified.

Thin layer chromatography (TLC) was used to test for the presence of selected allergenic dyes in purchased frames. In general, the method was found not to be optimal for the detection of dyes as some of the dyes were difficult to separate and therefore difficult to identify. However, the screening did detect Solvent Orange 60 in several frames, as well as possible identification of Solvent Yellow 14, Solvent Red 179, Disperse Orange 3, CI Solvent Yellow 1 and Disperse Red 1 in some frames. The result of the TLC screening indicated that 11 out of 19 frames contained one or more allergenic dyes that have previously caused allergic reactions in eyeglass wearers.

Finally, a GC-MS screening was performed in extracts from the 19 spectacles frames to semi-quantitatively determine the content of volatile/semi-volatile organic compounds. This GC-MS screening identified several phthalates in a wide range of the frames analysed. The phthalate DEP was identified in several of the frames/materials tested and in a handful of frames the levels may have been 10% or more. Many other organic substances were also identified in the extracts, but only a few of these substances had an EU harmonised classification as either CMR or as skin sensitiser. However, the levels of these substances in the frames were probably very low.

In the further prioritisation of substances found in the screening analyses for further migration analysis and risk assessment, the following criteria were used to identify substances:

- Number of frames in which the substance was found
- Estimated high content in the screening analysis, so that the substance is expected to be identifiable in a migration fluid
- Critical effect of the substance, with emphasis on skin sensitisation effects

It was decided not to focus on dyes for the migration analyses as the allergy risk associated with their use is relatively well known, e.g. the National Allergy Research Centre has already reported of series of patients having had allergic reactions to specific dyes.

Based on the above criteria, 13 organic substances from the screening analysis were selected for further evaluation for critical effects, and based on an overall evaluation of these substances, the following four substances were selected and purchased as reference substances for the migration analyses:

- Drometrizole (CAS 2440-22-4)
- 4-tert-amylphenol (CAS 80-46-6)
- *o*-acetyl triethyl citrate (CAS 77-88-9)
- Triethyl citrate (CAS 77-93-0)

#### *Migration analyses*

The six frames in which the four selected substances were identified in the highest concentration by the GC-MS screening were selected for migration analyses. The result of the migration analysis was that the four substances drometrizole, 4-tert-amylphenol, *o*-acetyl triethyl citrate and triethyl citrate were identified in the migration fluid of five, three, six and six of the six frames analysed. This means that all four substances migrate out of the frames and can potentially cause skin sensitisation and allergic reactions. The substances *o*-acetyl triethyl citrate and triethyl citrate migrated the most from the frames, but by far the most migration was observed for *o*-acetyl triethyl citrate in frames 11 and 13.

### *Hazard assessment*

The hazard assessment of the four substances was carried out by collecting toxicological data from the substances' REACH registration dossiers combined with data from international expert assessments. In one case it was also necessary to obtain original toxicological literature on the substances.

Based on these data, critical effects related to local skin exposure (irritation and sensitisation) and critical systemic effects (i.e. effects on internal organs that may occur after the substance has been absorbed and distributed in the body) were assessed.

On the basis of these data, tolerable exposure levels (DNELs) were calculated for the substances, expressed partly as  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  for dermal load on the skin (for the risk assessment for local effects) and partly as  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$  (for the risk assessment for systemic effects).

### *Exposure assessment*

#### *Local dermal surface exposure*

The analytical results of the migration test are expressed as the amount of substance released per  $\text{cm}^2$  from the spectacle frames after 72 hours of migration. The values are used as a worst case estimate to assess the amount of skin exposed per  $\text{cm}^2$  of skin per day by multiplying by a factor of 18 hours/72 hours = 0.25, assuming that the spectacles are worn up to 18 hours per day. The calculation assumes that the spectacles release the same amount of substance per  $\text{cm}^2$  over time as measured in the migration analyses.

#### *Total exposure from contact with the spectacle frames*

The total exposure from a spectacle frame, expressed in  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ , can be calculated from the daily release of the substance per  $\text{cm}^2$  of frame multiplied by the area of the frame in contact with the user's skin and divided by body weight.

$$\text{Total exposure } (\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}) = \text{total contact area } (\text{cm}^2) \times \text{daily release per cm}^2 (\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}) / 60 \text{ kg}$$

In the above, a body weight of 60 kg has been used for adult users and a body weight of 35 kg for children.

### *Risk assessment*

In the actual risk assessment, the exposure levels are compared with the tolerable exposure levels for the substances (i.e. the DNELs). This is done by calculating the risk characterisation ratio (RCR):

$$\text{RCR} = \text{Exposure value} / \text{DNEL value}$$

In cases where the exposure exceeds the DNEL, the RCR will be greater than 1, indicating that there is a potential risk associated with the exposure.

In cases where the exposure is below the DNEL, the RCR will be less than 1, indicating that the exposure poses no risk.

In borderline cases, where the RCR is just above or just below 1, it will be necessary to further analyse the data in terms of uncertainties in the calculations and assumptions made in the exposure assessment and in setting of the DNEL.

A risk assessment table with RCR values for local effects, and RCR values for systemic effects has been prepared for each of the frames. Only for frames nos. 11 and 13 RCR values greater than 1 were obtained, while the RCR values for the other frames were significantly less than 1.

The table below summarises the results of the risk assessments of the six frames, based partly on the quantitative analyses of the migration test and partly on the screening analyses of the dye content in the TLC extracts:

	Risk assessment of migration of 4-tert-amylphenol o-acetyl triethyl citrate triethyl citrate drometrizole			Risk assessment of qualitative findings in TLC extracts of Solvent Orange 60; Solvent Red 179; CI Solvent Yellow 1; Disperse Orange 3; Disperse Red 1
	Local effects	Systemic effects	Critical substance	Dye in TLC extracts Potential risk
<b>Spectacle frame 4</b>	No risk	No risk	-	Faint pink migration fluid. No findings of the above mentioned dyes.
<b>Spectacle frame 11</b>	Potential risk, sensitisation	Potential risk*	o-acetyl triethyl citrate	Dark blue migration fluid Solvent Orange 60 and Solvent Red 179. Skin allergy has been observed with both when used in spectacle frames. Potential risk, sensitisation
<b>Spectacle frame 13</b>	Potential risk, sensitisation	Potential risk*	o-acetyl triethyl citrate (triethyl citrate)	Colourless migration fluid. No detection of the above mentioned dyes.
<b>Spectacle frame 16</b>	No risk	No risk	-	Strong brown/orange migration fluid. Solvent Orange 60 for which skin allergy has been observed when used in spectacle frames. Potential risk, sensitisation
<b>Spectacle frame 17</b>	No risk	No risk	-	Faint pink migration fluid. CI Solvent Yellow 1. The substance has an EU harmonised classification with Carc. 1B H350. Unknown risk.
<b>Spectacle frame 18</b>	No risk	No risk	-	Red migration fluid. Disperse Orange 3 and Disperse Red 1. Skin allergy has been observed for both substances when used in spectacle frames. Potential risk, sensitisation

\* Indicates that the calculated risk has a high degree of uncertainty

It should be noted that the dyes listed in the table have only been identified in extracts from the glasses in the TLC screenings carried out and therefore no attempt has been made to identify them in the migration fluid. The fact that the migration fluid is coloured may be due to one of the dyes identified in the TLC screening, but it may also be due to other dyes as the migration fluid was not TLC screened.

As can be seen, it is the substance o-acetyl triethyl citrate (used as a plasticizer) that poses a risk of skin sensitisation for the two spectacle frames nos. 11 and 13. This is mainly due to the high local exposure of 965 µg/cm<sup>2</sup> and 4300 µg/cm<sup>2</sup> of the substance on the skin, resulting in RCR values of 13 and 58 respectively. For the systemic effects, RCR values were above 1 for this substance in both spectacle frames, but here the uncertainty in the exposure over time, and also in the determination of the DNEL-value is considered too high to draw a more reliable conclusion.

Overall, the report has identified a number of problematic - mainly allergenic - substances used in spectacle frames and demonstrated that these can migrate out of the frames and pose an allergy risk to the user. It should be noted that o-acetyl triethyl citrate has not previously been listed as a critical substance in spectacle frames.

Further, it is to be noted that there is very limited awareness and knowledge of the use of problematic additives among opticians, manufacturers and suppliers of spectacle frames.

# Ordforklaringer

Autorisationslisten	Liste af kemiske stoffer inkluderet på Anneks XIV i REACH, som alle er godkendelsespligtige. De kemiske stoffer på autorisationslisten har iboende egenskaber, mængdeanvendelse eller/og udbredelser som gør, at der skal søges godkendelse før anvendelse.
CLP-forordningen	(EU's forordning nr. 1272 fra 2008) er den gældende EU-retsforskrift for klassificering og mærkning af kemiske stoffer og blandinger. CLP står for "Classification, Labelling and Packaging"; klassificering, mærkning og emballering.
Depigmentering	Helt eller delvist svind af hudens normale pigmentering. Ved eksem kan forbigående nedsat pigmentering forekomme.
Eksem	Betegnes også som dermatitis. Er inflammation i huden. Symptomer er rødme, kløe, blæredannelse, afskalning, hævelser og revner i huden.
Lappeprøve	Ved en lappeprøve bliver man udsat for små mængder af de allergifremkaldende stoffer, som man mistænker kan være årsag til eksemet. Ved brug af lappeprøven kan man derved påvise, om patienten har allergi for specifikke kemiske stoffer.
Liste med Begrænsninger	Se forklaring under 'Restriktionsliste'.
Hockeyende	Stykket på brillestangen som sidder bag øret. Oftest plastik eller gummi på brillestænger af metal.
Kandidatlisten	EU's kandidatliste over særligt problematiske stoffer (SVHC) er en liste med kemiske stoffer, som anses for at være særligt problematiske for menneskers sundhed eller miljøet. Hører under REACH. Listen viser forbrugere og virksomheder, hvilke kemikalier som kandiderer til at komme på autorisationslisten.
Kontaktallergi	Kontaktallergi kaldes også for hudallergi, den cellemedierede allergi, type IV allergi eller det forsinkede allergiske respons. Kontaktallergi opstår ved hudkontakt med kemiske stoffer, der kan give allergi som fx parfumestoffer, metaller, farvestoffer og konserveringsmidler.
Masterbatch	En polymer indeholdende en stor koncentration af pigment, som tilsættes til den ufarvede polymer i et bestemt forhold for at opnå en bestemt farvenuance.
REACH	Er en EU-forordning ((EF) Nr. 1907/2006), der regulerer kemiske stoffer, som markedsføres i EU. Da REACH-forordningen er totalharmoniseret i EU, er forordningen direkte gældende i Danmark.
Restriktionsliste	Restriktionsliste under REACH (Anneks XVII). Kaldes også 'Liste over begrænsninger'. Disse kemiske stoffer har en begrænset anvendelse, markedsføring og fremstilling i EU.

## SVHC

"Substance of Very High Concern". Stoffer der kan have alvorlige indvirkninger på mennesker og/eller miljøet. Primært stoffer der er kræftfremkaldende, mutagene eller reproduktionstoksiske samt stoffer med persistente og bioakkumulerende egenskaber. Det kan også være fx hormonforstyrrende stoffer. SVHC er kemiske stoffer, der officielt i EU er identificeret som kandidater til at blive optaget på autorisationslisten pga. ovenstående alvorlige egenskaber. SVHC-stoffer fremgår af EU's kandidatliste.



# 1. Indledning

Miljøstyrelsen har løbende modtaget henvendelser fra borgere, som oplever gener i form af eksem og hævelser ved brug af briller, og beretter hertil om en stigende tendens af patienter henvist til Videncenter for Allergi med ansigtseksem efter brug af briller. Miljøstyrelsen igangsatte derfor i 2023-2024 et projekt med kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i brillestel, som er tilgængelig for danske forbrugere.

## 1.1 Baggrund

Briller skal afhjælpe forbrugere med nedsat syn (både lang- og nærsynethed). Ifølge den danske øjenforening, Øjenforeningen Værn om Synet, anvender ca. 60 %, af den danske befolkning, briller. For børn, under 12 år, vurderer foreningen at ca. 20 % anvender briller.<sup>1</sup> Procentdelen stiger med alderen, og derfor er procentdelen af forbrugere over 40 år oppe på 80 % af befolkningen og hele 92 % for personer over 60 år<sup>2</sup>. Foruden den del af befolkningen som anvender briller pga. nedsat syn, er briller også begyndt at blive anvendt som moderigtigt tilbehør.

Miljøstyrelsen modtager løbende henvendelser fra borgere, som oplever gener som fx hævelser og eksem forbundet med brug af briller, og Miljøstyrelsen beretter hertil, at Videncenter for Allergi i den seneste tid har set en stigning af patienter med ansigtseksem efter hudkontakt med plastikbriller/brillestænger. For at identificere hvilke allergener der specifikt kunne være årsag til denne tendens, lavede Videncenter for Allergi et studie for at klarlægge allergener i brillestel af plastik. Studiet viste, at godt en tredjedel (7/19) af de inkluderede patienter reagerede på skrab fra brillestellet og farvestoffer (Ahrensboell-Friis et al. 2021)

## 1.2 Formål

Kombinationen af den store procentdel af danske forbrugere, som anvender briller, og den stigende tendens til ansigtseksem ved hudkontakt med briller danner baggrund for dette projekt. Projektet kortlægger materialer anvendt til brillestel og hvilke problematiske stoffer, der potentielt kan forekomme i brillestel. Ved hjælp af analyser og risikovurderinger er indhold af problematiske kemiske stoffer identificeret, og risikoen for forbrugerne ved brug af brillestel beregnet.

## 1.3 Afgrænsning

Miljøstyrelsen vurderer, at kontaktallergi forårsaget af metalbrillestel typisk er forårsaget af nikkelindhold (som er omfattende reguleret), og fokus i nærværende rapport er derfor på brillestel af anden type materiale (vurderet til primært at være plast) og potentielle problematiske indholdsstoffer i disse. Brillematerialer af metal er dog inkluderet i kortlægningen af brillematerialer på det danske marked og berøres ved identifikation af problematiske stoffer i litteratursøgningen.

Projektet inkluderer brillestel til voksne og børn med lang- og nærsynethed. Der er ikke inkluderet solbriller, sikkerhedsbriller eller briller som udelukkende anvendes som modetilbehør.

## 1.4 Projektfaser

Projektet bestod af fire faser:

- Fase 1: Kortlægning (november 2023 til januar 2024)

---

<sup>1</sup> [Stadig flere danske børn bliver nærsynede | Øjenforeningen \(ojenforeningen.dk\)](#)

<sup>2</sup> <https://www.louisnielsen.dk/stillede-sporgsmaal/hvor-mange-bruger-briller>

- Fase 2: Analyser; screeningsanalyser og migrationsanalyser (februar til juni 2024)
- Fase 3: Farevurdering (april 2024)
- Fase 4: Eksponerings- og risikovurdering (august 2024)

Rapporten indeholder et kapitel for hver af de fire faser, som beskriver metode og resultat for delfasen. Afslutningsvis indeholder rapporten en diskussion af alle fasernes resultater, samt en konklusion af hvorvidt brillestel til danske forbrugere kan udgøre en risiko.

## 2. Lovgivning

I dette kapitel beskrives kort hvilke lovgivninger, brillestel til lang- og nærsynethed er omfattet af.

### 2.1 REACH

REACH-forordningen ((EF) Nr. 1907/2006) er en EU-forordning, der regulerer kemiske stoffer, som markedsføres i EU, fx i artikler. Da REACH-forordningen er totalharmoniseret i EU, er forordningen direkte gældende i Danmark.

Forordningen forpligter virksomheder i EU, der producerer, importerer, distribuerer eller anvender kemiske stoffer eller blandinger, til at registrere import og/eller fremstilling af stofferne. Fremstilling, markedsføring og anvendelse af stoffer, blandinger og artikler reguleres bl.a. gennem anvendelsesbegrænsninger (REACH, bilag XVII) og en godkendelsesordning (REACH, bilag XIV).

For brillestel er REACH-forordningen relevant, da brillestel tilhører kategorien artikler. Særlig relevant er anvendelsesbegrænsningerne i REACH, bilag XVII. Dette bilag er en liste med betingelser for hvordan stoffer eller stofgrupper må eller ikke må anvendes, markedsføres og/eller fremstilles. Anvendelsesbegrænsninger for indholdet af kemiske stoffer i forskellige materialer og produkter vurderes at være relevant for brillestel.

### 2.2 Medicinsk udstyr

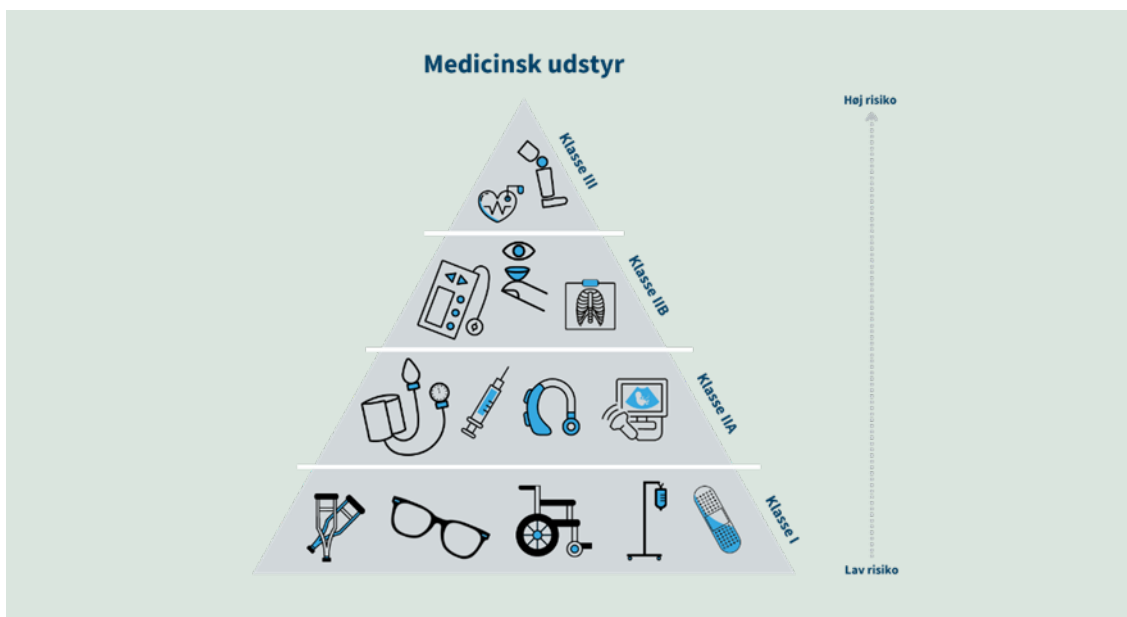
Medicinsk udstyr er produkter, der bruges til at diagnosticere, forebygge, lindre eller behandle sygdomme, handicap eller skader. Det fremgår af den gældende vejledning "Vejledning til ny-startede fabrikanter af medicinsk udstyr" (VEJ nr. 9376 af 21/05/2021), at massefremstillede brillestel (og brilleglas) er medicinsk udstyr.

Medicinsk udstyr er inddelt i risikoklasserne I, IIA, IIB, III, som bl.a. bruges til at anviser hvilke krav til sikkerhed og ydeevne, der skal være opfyldt, før produktet kan markedsføres i EU. Klasse I er forbundet med den laveste risiko, mens klasse III er forbundet med den højeste risiko. Brillere er et "Medicinsk udstyr"<sup>3</sup> i risikoklasse I og dermed forbundet med den laveste risiko.

Medicinsk udstyr er reguleret af to EU-forordninger, hvis overordnede formål er at sikre patientsikkerheden. De to forordninger på området er hhv. en EU-forordning om medicinsk udstyr og en EU-forordning om medicinsk udstyr til *in vitro*-diagnostik (IVD). Da brillestel ikke tilhører kategorien for medicinsk udstyr til IVD, er denne forordning ikke relevant for brillestel.

---

<sup>3</sup> [Vejledning til distributører og importører af medicinsk udstyr \(laegemiddelstyrelsen.dk\)](#)



FIGUR 1. Eksempler på medicinsk udstyr og deres risikoklasse <https://laegemiddelstyrelsen.dk/da/udstyr/>

## 2.3 CE-mærkning

Brillestel skal være CE-mærkede for at kunne markedsføres på det europæiske marked. En CE-mærkning viser, at produktet/udstyret opfylder den gældende EU-lovgivning både mht. forordningen for medicinsk udstyr og REACH. Hvis der er tale om medicinsk udstyr i en risikoklasse, der er højere end klasse I, skal vurderingen af, om produktet kan CE-mærkes, foretages af et bemyndiget organ.

Brillestel tilhører klasse I, og kan markedsføres i EU uden inddragelse af et bemyndiget organ. Medicinsk udstyr skal opfylde de generelle krav til sikkerhed, ydeevne og mærkning i forordningen om medicinsk udstyr. Det vil sige, at udstyret skal være sikkert at bruge og kunne det, som fabrikanten har anført i det erklærede formål. Udstyret skal fremstilles og designes, så det svarer til det, som fabrikanten har sagt, at udstyret kan. For at kunne vise, at udstyret lever op til de generelle krav til sikkerhed og ydeevne skal fabrikanten derfor have et risikostyringssystem, kvalitetsstyringssystem og gennemføre en klinisk evaluering. Ud fra resultaterne af risikostyringssystem, kvalitetsstyringssystem og klinisk evaluering skal fabrikanten udarbejde teknisk dokumentation for, at dokumentere, at produktet har de egenskaber, som fabrikanten har angivet. Når de generelle krav til sikkerhed og ydeevne er opfyldt, og fabrikantens tekniske dokumentation er udarbejdet, skal fabrikanten datere, underskrive og opbevare en overensstemmelseserklæring om, at produktet opfylder kravene i forordningen.

Leverandøren til EU-markedet skal således for at opnå CE-mærkning opfylde vurderings- og sikkerhedskravene for medicinsk udstyr angivet i DS/EN ISO-10993-1:2020 standarden: "Biologisk vurdering af medicinsk udstyr – Del 1: Evaluering og prøvning inden for rammerne af en risikostyringsproces" samt de øvrige mere detaljerede delstandarder i ISO-10993-serien, hvor især DS/EN ISO 10093-18:2020 vedrørende kemisk karakterisering og DS/EN ISO-10093-17:2023 vedrørende risikovurderingen af kemiske indholdsstoffer er relevante for sikkerhedsvurderingen af det medicinske udstyr.

## 2.4 Kontrol af overholdelse af gældende lovgivning

Kontrol af overholdelse af REACH ligger inden for Miljøstyrelsens Kemikalieinspektion område. Kontrol af lovgivningen for medicinsk udstyr ligger inden for Lægemiddelstyrelsens område. Lægemiddelstyrelsen godkender ikke medicinsk udstyr, men de fører bl.a. tilsyn med

danske fabrikker, importører, distributører og autoriserede repræsentanter inden for medicinsk udstyr. Lægemiddelstyrelsen reagerer ved kendskab til fejl, svigt eller mangler ved medicinsk udstyr. Dette gøres bl.a. på baggrund af indberetninger om hændelser med medicinsk udstyr, som Lægemiddelstyrelsen modtager fra fabrikker, sundhedsprofessionelle eller borgere.

## 3. Kortlægning

Formålet med kortlægningen var at indsamle viden om hvilke typer af materialer, der anvendes til brillestel til voksne og børn, og hvilke sundhedsskadelige stoffer der kan forekomme i de forskellige materialetyper.

For at kunne belyse dette bestod kortlægningen af følgende delaktiviteter:

- Identifikation af materialetyper
- Identifikation af problematiske indholdsstoffer
- Indledende farevurdering af identificerede problematiske stoffer
- Valg af brillestel til analyser

Kortlægningen består dermed primært af indsamling af relevant information. Følgende metoder blev anvendt til at indsamle information:

- Internetbesøg for at udpege web-shops med salg af brillestel
- Kontakt til branchen, fx optikere, optikerkæder og producenter
- Kontakt til Videncenter for Allergi
- Litteratursøgning

Indledningsvist er flere af de større optikerkæders hjemmesider besøgt: Synoptik, Thiele, Louis Nielsen og Profil Optik. Formålet med dette var at identificere de forskellige materialer der anvendes til brillestel på det danske marked, samt at identificere leverandører og/eller producenter. Samtidig blev der udført en litteratursøgning for problematiske stoffer, der tidligere er identificeret i brillestel.

### Kontakt til branchen

Branchen blev kontaktet for at indsamle viden, der kunne supplere litteraturen om problematiske stoffer i brillematerialer. Her blev der også spurgt ind til salgsstatistikker over de forskellige brillematerialer, samt hvor produktion af brillestel forekommer (Danmark, EU eller ikke-EU.) En lang række af optikere, leverandører, producenter og en enkelt polymerdistributør blev kontaktet.

Generelt oplyste optikere og producenter, at de ikke havde kendskab til problematiske stoffer i brillestel, fx allergifremkaldende stoffer eller problematiske blødgørere i brillestel af plast. Én producent berettede, at de var bekendte med problematikken med allergifremkaldende stoffer i brillestel, da brillestel, der ikke fremkalder kontaktallergi, til tider bliver efterspurgt. I sådanne tilfælde var producenten ikke i stand til at efterkomme kundens ønske, da producenten ikke selv havde kendskab til specifikke problematiske indholdsstoffer i brillematerialet.

Polymerdistributøren oplyste, at til produktion af masterbatches (en polymer indeholdende en stor koncentration af pigment, som tilsættes den ufarvede polymer i et bestemt forhold for at opnå en bestemt farvenuance) er det deres kunde (brilleproducenten), der sætter kriterierne for denne. Dvs. at der kan forventes et væld af forskellige masterbatches med specifikke indhold af kemiske stoffer, bl.a. farvestoffer. Det blev oplyst, at der er stor fortrolighed om hvilke masterbatches, der specifikt anvendes, og hvilke indholdsstoffer de består af. Problematikken vedrørende oplysninger om indholdsstoffer i briller bekræftes af Videncenter for Allergi, der beretter, at det er umuligt at indhente oplysninger om indholdsstoffer i briller.

Branchen kunne ikke være behjælpelig med information om specifikke indholdsstoffer, men der var flere som gav et bud på materialefordelingen for solgte briller (inkluderet i TABEL 4).

### 3.1 Det danske marked for brillestel

I Danmark findes et væld af optikere, som tilbyder synsprøver og briller. Markedet for salg af briller havde i 2022 et salg for 4316 millioner danske kroner<sup>4</sup>. De største optikere<sup>5</sup> er bl.a. Synoptik, Thiele, Louis Nielsen og Profil Optik. Profil Optik, (som er det danske brand under Synsam) oplyser, at de har en markedsandel på 22 % af markedet med deres 116 butikker<sup>6</sup>. Af andre større aktører på det danske marked kan nævnes Synoptik, Thiele og NytSyn. Som eksempel på antal solgte briller beretter Louis Nielsen at sælge mere end 400.000 briller i sine 80 butikker om året<sup>7</sup>.

I de mange både fysiske og internetbaserede butikker kan kunderne selv vælge deres brillestel. Brillestellene leveres til optikerbutikkerne af virksomheder/leverandører, som leverer brillestel af mange forskellige brands/mærker fra forskellige producenter. En af de større optikerkæder oplyser, at de har op mod 40 forskellige leverandører, som hver leverer op til 20 forskellige brands/mærker. Nogle optikere/optikerkæder producerer desuden egne brillestel. Markedet for salg af brillestel er altså kendetegnet ved mange aktører og mange led fra producent til forbruger.

### 3.2 Identifikation af materialetyper til brillestel

Identifikationen af forskellige materialetyper anvendt til brillestel blev foretaget ved en internetsøgning og enkelte butiksbesøg.

Billestel har typisk kontakt med brugerens hud på og bag ørene, på siden af hovedet og for briller uden næsepuder også med huden på næsen. Næsepuderne er typisk fremstillet af silikone. I dette projekt er det valgt udelukkende at fokusere på indholdsstoffer i selve brillestellet, hvorfor litteratursøgningen ikke medtager evt. oplysninger om næsepuderne.

Ved identifikationen af materialetyper har udgangspunktet været følgende:

- Danske optikere (de største optikere i Danmark), bl.a. Synoptik, Thiele, Louis Nielsen og Profil Optik
- Detailhandlen, bl.a. Matas, apoteker, supermarkeder og lavprisvarehuse, fx Harald Nyborg.

#### 3.2.1 Danske optikers udvalg af briller

Nedenfor ses et overblik over de forskellige materialetyper der er identificeret på de fire hjemmesider: Synoptik, Thiele, Louis Nielsen og Profil Optik.

##### Synoptik

På Synoptiks hjemmeside (synoptik.dk/briller) var der, da søgningen blev foretaget, 1040 forskellige briller i deres sortiment. Af de 1040 brillestel var der 961 brillestel til voksne og 79 brillestel til børn.

For de 961 forskellige brillestel til voksne blev følgende materialetyper identificeret på hjemmesiden:

- Metal (344 stk.)
- Plastik (296 stk.)
- Acetat (247 stk.)
- Titanium (74 stk.)

For de 79 brillestel til børn blev følgende materialetyper identificeret:

- Metal (33 stk.)

---

<sup>4</sup> <https://estastistik.dk/branche/optikere/477810>

<sup>5</sup> <https://estastistik.dk/branche/optikere/477810>

<sup>6</sup> [Danmark – Synsam Group](#)

<sup>7</sup> [Louis Nielsen er en del af Specsavers | Louis Nielsen](#)

- Plastik (24 stk.)
- Acetat (20 stk.)
- Titanium (1 stk.)

Brillestellene består af ca. 50 forskellige brands/mærker og ligger i prislejet 198 - 4.298 kr. Det billigste brand er "Seen", hvor 72 forskellige briller er tilgængelige. Af disse er 41 af plastik, 29 af metal og 2 af acetat. De dyreste briller ligger i prislejet 2970-4298 kr., hvor 89 brillestel er tilgængelige på hjemmesiden. Disse brillestel er af flere forskellige brands/mærker: Silhouette, Bvlgari, Gucci, Tom Ford, Saint Laurent, Starck Biotech, Tiffany & Co., Chloe og Giorgio Armani. Af disse er 33 af metal, 29 af plastik, 19 af acetat og 8 af titanium.

Ved nærmere undersøgelse af materialetyperne blev det tydeligt, at angivelserne ikke var særlig detaljerede, og der kunne ikke tilføjes flere informationer om materialetype end de ovenstående kategorier.

### **Thiele**

Har ikke salg via hjemmeside og fremviser ikke enkeltbriller/materialetyper på hjemmesiden.

### **Louis Nielsen**

På Louis Niensens hjemmeside (louisnielsen.dk/briller) var der, da søgningen blev foretaget, 950 forskellige briller i deres sortiment (inkl. 88 solbrillestel). Af de 950 brillestel var der 72 brillestel til børn, 6 brillestel til "teens" og 872 brillestel til voksne (fordelt på 430 brillestel til kvinder og 442 brillestel til mænd).

Louis Niensens sortiment af brillestel til børn (inkl. brillestel til "teens") bestod af 72 + 6 brillestel af 9 forskellige brands/mærker. Disse lå i prislejet 495 - < 1095 kr., hvor mærkerne Specsavers og Disney var de billigste og Specsavers ligeledes de dyreste (1295 kr.). De dyreste brillestel til børn og unge var alle af titanium.

Louis Niensens sortiment til voksne bestod af i alt 842 brillestel. Disse lå i prislejet 195 - 1895 kr. De billigste brillestel var af mærket Specsavers, og de dyreste var bl.a. af mærkerne Adidas, HUGO, Gant og Lyle & Scott.

Beskrivelsen af brillerne på hjemmesiden varierer betydeligt. Nogle briller er beskrevet med farve og forskellige materialer, og andre briller beskrives meget sparsomt. På hjemmesiden var det ikke muligt at fremsøge brillestel baseret på materiale, og derfor kunne der ikke laves en oversigt over de forskellige materialetyper.

### **Profil Optik**

På Profil Optiks hjemmeside (profiloptik.dk/briller) var der, da søgningen blev foretaget, 1478 forskellige brillestel til voksne, 70 brillestel til børn og 53 brillestel i kategorien "ungdom". Brillestel til voksne omfattede over 50 forskellige mærker og lå i prislejet 200 – 6450 kr. De dyreste mærker (> 6000 kr.) var Giorgio Armani og Gucci, og de billigste var af mærket D. Arnesen.

Til børn var der 7 forskellige mærker i prislejet 200 – 3500 kr., hvor mærket Lindberg var de dyreste (> 1750 kr.), og D. Arnesen de billigste til 200 kr.

Det var ikke muligt at få et overblik over de forskellige materialetyper på hjemmesiden. Dog var det muligt at se, hvilke brillestel der var mest populære i både voksen- og børnekategorien. Overblik over brillestelsmateriale i top 30 for henholdsvis voksne og børn fremgår af TABEL 1 og TABEL 2.



**TABEL 1. De 30 mest solgte brillestel til voksne (kilde: ProfilOptik.dk)**

Type	Materiale	Farve	Pris (dkk)
Læsebrille	Metal (2 stk.)	Blå, guld	250
Læsebrille	Nylon (7 stk.)	Brun, spraglet, blå og sort	250
Læsebrille	Ikke angivet (4 stk.)	Brun/spraglet, guld og sort	300
Almindelige	Acetat (13 stk.)	Spraglet, guld, ikke-angivet, brun, spraglet sort/brun, transparent, guld, grøn, sort, spraglet/brun	590-3500
Almindelige	Metal (3 stk.)	guld/rosa, sølv	790-590
Almindelige	Metal (1 stk.)	Rød	4550

**TABEL 2. De 30 mest solgte brillestel til børn (kilde: ProfilOptik.dk)**

Type	Materiale	Farve	Pris (dkk)
Almindelige	Metal (12 stk.)	grøn, brun/spraglet, brun, transparent, guld, rosa	650-700
Almindelige	Acetat (18 stk.)	brun, transparent, grå, grøn, brun/spraglet, blå, rød, rosa/transparent.	700-1400

### Opsummering

Ved søgning efter materialer anvendt til brillestel på de fire forskellige hjemmesider blev det tydeligt, at informationer vedrørende brillematerialer er meget sparsomme og i mange tilfælde ikke angivet. I nogle tilfælde var informationerne misvisende. Generelt var beskrivelserne af brillestel på forskellige optikers hjemmesider ikke mere detaljeret for brillestel i højere prislejer end i lavere prislejer. I mange tilfælde på optikers hjemmesider er materialet angivet som 'plast', hvilket er en meget bred kategori. En optikerkæde oplyser på en hjemmeside at de ofte anvender 'acetat' som en fællesbetegnelse for deres plastmaterialer, hvilket må betragtes som misvisende, da acetat er en specifik plasttype og ikke dækker over plast generelt. Brillestel af metalmaterialer blev oftest ikke uddybet, men blot angivet som "metal". At materialet er betegnet som værende "metal" må betragtes som værende meget lidt informativt, da betegnelsen metal kan dække over mange forskellige grundstoffer og legeringer. Hertil er der også typisk hockeypude af andet materiale end metal, og næsepude på brillestellet, hvis materiale oftest ikke bliver beskrevet på hjemmesiden.

### 3.2.2 Andre brilleforhandlere og deres udvalg af briller

Danske forbrugere kan også købe briller i detailhandlen og web-baserede butikker. Et udvalg af de web-baserede forhandlere er blevet screenet for informationer vedrørende materialer.

#### Detailhandlen

Da læsebriller forhandles i både optikerbutikker, men også i mere gængse butikker, blev der foretaget en screening af brillestelmaterialer i forskellige detailbutikker. Denne screening omfatter udelukkende læsebriller til voksne. TABEL 3 viser en oversigt over undersøgte hjemmesider.

**TABEL 3. Information om brillematerialer fra detailhandlen**

Butikshjemmeside	Information om brillematerialer
Harald-nyborg.dk (Harald Nyborg)	Har 2 typer af læsebriller a) Brille af materialet 'kunststof'. Farve sort/shiny sort b) Brille af flere materialer; 'metal' og 'kunststof'.
Matas.dk (Matas)	Sælger læsebriller af mærket Prestige. Ingen materialeoplysninger på hjemmesiden.
Apoteket.dk	Sælger læsebriller af mærket Nomeco. Ingen materialeoplysninger på hjemmesiden.
Flyingtiger.com (FlyingTigerCopenhagen)	Markedsfører 5 forskellige læsebriller. Tre af plast og 2 af metal m. næsepude og hockeyende. Brillestellene er i farverne sort, guld, beige, grå og/eller hvid. Ingen information om materiale.
Sostrenegrene.com (Søstre Grene)	Flere forskellige læsebriller angivet til at være af materiale 'polykarbonat' (de eneste brillestel i kortlægningen angivet til at være af polykarbonat).

Alle briller identificeret på disse hjemmesider var af typen læsebriller og lå i prislejet under 100 kr. På flere af hjemmesiderne var det muligt at købe 3-paks læsebriller. Som de eneste oplyste Harald Nyborg og Søstre Grene materialet for briller.

Undersøgte hjemmesider, hvor der ikke var salg af briller:

- Silvan
- Bauhaus
- XL Byg
- Din Isenkræmmer
- Bilka
- Føtex

### Web-baserede butikker

I forbindelse med nærværende projekt blev der også foretaget en screening af web-baserede butikker, og hvorvidt disse tilbyder andre brillematerialer end de allerede identificerede. I screeningen blev der foruden de allerede identificerede materialetyper, fundet cellulose propionat (SmartBuyGlasses.dk), kulfiber (fleyecopenhagen.com).

### 3.2.3 Genanvendt plast

Da genanvendt plast er en materialetype fundet i forbindelse med kortlægningen, blev en separat søgning udført for at undersøge hvilken plasttype genanvendt plast typisk er, samt hvor meget briller af genanvendt plast fylder på markedet. Brillestel lavet af genanvendt plast blev fundet på følgende hjemmesider:

- Ojeoje.dk. Anvender plast fra gennemsigtig eller farvet plastemballage fra fødevarer, flasker og skruelåg. Anpriser om værende 100 % fri for BPA og ftalater.
- MonkeyGlasses.dk. Fremstiller blue light og læsebriller i "Upcycled Glasses", som er 'fremstillet af 100 % genbrugt, certificeret plastik fra madbeholdere og plastikflasker'.
- Profil Optik.dk. Tilbyder briller af mærket Fellipini og deres kollektion kaldet Sea2see. Sea2See anpriser som briller af 100 % genanvendt havplast, som opsamles af fiskere i Middelhavet.
- Lensway.dk. Sælger brillestel af five-one, som betyder at 5 PET-flasker bliver til 1 stel, og der anvendes naturlige farvestoffer.

### 3.2.4 Identificerede materialetyper

Briller på det danske marked i 2023 forekommer primært i to forskellige materialekategorier: plast og metal. Foruden de to kategorier er der i projektet identificeret brillestel af træ, bambus og horn. Disse er dog fåtallige.

I forbindelse med kortlægningen er branchen blevet kontaktet. To af de større aktører har informeret om deres salgsestimater for forskellige materialer (via mail og telefonisk kontakt). Denne viden, samt information indsamlet via websøgning, indgår i vurderingen af markedsandelen for de identificerede materialetyper for brillestel på det danske marked i 2023. Markedsandelen er angivet til lav, mellem eller høj.

**TABEL 4. Materialetyper til brillestel og deres markedsandel**

Materialekategori	Materialetype	Markedsandel
Plast	Acetat <sup>A</sup>	Høj
	Cellulose propionat	Mellem
	Genanvendt plast	Mellem
	Kulfiber/carbon wood	Mellem
	Nylon	Mellem
	Polycarbonat	Lav <sup>B</sup>
	Polyetherimide (PEI) (Ultem)	Lav
	Plast (ukendt inkl. betegnelse kunststof)	Høj
Metal (legeringer)	Aluminium	Lav
	Titan/Titanium	Mellem
	Magnesium	Lav
	Rustfrit stål	Lav
	Guld	Lav
	Metal (ukendt)	Høj
Andet	Træ	Lav
	Bambus	Lav
	Horn	Lav

### 3.3 Identifikation af problematiske stoffer i brillestel

Plastmaterialer indeholder polymerer og dertil en række stoffer, hvoraf nogle kan betragtes som urenheder, og andre er bevidst tilsatte stoffer. Disse kan migrere til de omgivelser, som plastmaterialet er i direkte kontakt med.

Problematiske stoffer i nærværende projekt er kemiske stoffer med kritiske, systemiske effekter (fx med kræftfremkaldende, mutagene, reproduktionsskadende eller hormonforstyrrende effekter) og hudsensibiliserende egenskaber. Dvs. at et stof anses for problematisk, hvis det har en eller flere af følgende CLH-klassificeringer<sup>B</sup>: carcinogenitet, mutagenitet, reproduktionstoksicitet og/eller hudsensibiliserende (Carc., Mut., Repr., Skin Sens.).

<sup>B</sup> CLP-forordningen (EU's forordning nr. 1272 fra 2008) er den gældende EU-retsforordning for klassificering og mærkning af kemiske stoffer og blandinger. CLP står for "Classification, Labelling and Packaging"; klassificering, mærkning og emballering.

For at identificere hvilke problematiske stoffer, der kan forekomme i brillestel, er der gennemført følgende aktiviteter:

- Lavet en søgning i DHI's plastmateriale database
- Foretaget en litteratursøgning
- Taget kontakt til Videncenter for Allergi
- Kontakt til branchen (se introduktion til Kapitel 3)

### 3.3.1 DHI's plastmateriale database

DHI A/S har udviklet en valideret migrationsmodel til at estimere migration af forskellige stoffer til recipienter som luft, fødevarer, vand etc. fra plastmaterialer. Denne interne database indeholder bl.a. en materialedatabase for plasttyper, som er et bibliotek over forskellige plastmaterialer og deres specifikke indhold af potentielle indholdsstoffer. Databasen inkluderer ikke farvestoffer.

Kortlægningen af materialetyper til brillestel identificerede hvilke typer af plast, der anvendes til brillestel. For hver af de identificerede plasttyper, er der i DHI's database lavet et udtræk for indholdsstoffer. Dette udtræk indeholder et overblik over kemiske stoffer, der kan forekomme i de forskellige plasttyper, og inkluderer både urenheder og kemiske stoffer som bevidst er tilsat.

Listen nedenfor viser de plasttyper, der er identificeret ved kortlægningen af materialetyper til brillestel (sektion 3.2). De plasttyper, som er inkluderet i DHI's database, og som der er lavet udtræk for, er markeret med fed.

- Acetat
- Cellulose propionat (Udtræk fra DHI's database angiver ingen problematiske stoffer, og derfor er der ikke en tabel for dette materiale).
- Genanvendt plast
- Kulfiber/carbon wood
- Nylon
- Plast (ukendt. aka kunststof)
- Polycarbonat
- Polyetherimide (PEI) (Ultem)

Materialet 'kulfiber/carbon wood' er ikke inkluderet i DHI's database, og der kunne derfor ikke foretages en søgning for kemiske stoffer i dette materiale.

Ligeledes er 'plast (ukendt)' ikke en plasttype, men en betegnelse der dækker over plast generelt. Denne er for uspecifik til at kunne lave en søgning i DHI's database, men da de specifikke plasttyper på det danske marked er kortlagt, vurderes det, at de øvrige plasttyper meget vel kan dække over brillestel af ukendt plast. I projektets analyser er der indkøbt flere brillestel af ukendt plasttype, som vil bidrage til viden om eventuelle andre plasttyper i denne kategori.

Genanvendt plast er ligesom 'plast (ukendt)' ikke en plasttype, men en betegnelse der dækker over genanvendt plast generelt. DHI's database inkluderer dog data for genanvendt plast til kosmetisk emballage indsamlet fra danske stakeholdere (Miljøprojekt nr. 2174). Der er lavet et udtræk af disse, men det vurderes at genanvendt plast meget vel kan bestå af plasttyper, som allerede er identificeret i kortlægningen. I projektets analyser er der indkøbt flere brillestel af genanvendt plast, bestående af ukendt plast, som vil bidrage til viden om eventuelle andre plasttyper i denne kategori.

For hver af plasttyperne markeret med fed ovenfor, er der lavet et udtræk fra databasen. Da problematiske stoffer er kemiske stoffer med kritiske, systemiske effekter (fx med kræftfremkaldende, reproduktionsskadende eller hormonforstyrrende effekter) og hudsensibiliserende

egenskaber, er der i DHI's database søgt kemiske stoffer med en eller flere relevante harmoniserede klassificeringer i CLP-forordningen. Da disse klassificeringer er særlig relevante sammenholdt med øvrige CLH-klassificeringer, fremhæves disse med **fed** skrifttype i nedenstående tabeller.

**TABEL 5. Problematiske kemiske stoffer fundet i DHI's database for plastmaterialet acetat**

CAS nr.	Stofnavn	Harmoniseret klassificering
84-65-1	Anthraquinone	<b>Carc. 1B (H350)</b>
1344-37-2	Lead sulfochromate yellow	<b>Car. 1B H350; Repr. 1A H360Df</b> ; STOT RE 2 H373; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410;
126-73-8	Tributyl phosphate	<b>Carc. 2 H351</b> ; Acute Tox. 4 H302; Skin Irrit. 2 H315;
115-96-8	Tris(2-chloroethyl) phosphate	<b>Carc. 2 H351; Repr. 1B H360F</b> ; Acute Tox. 4 H302; Aquatic Chronic 2 H411;
84-74-2	Dibutyl phthalate	<b>Repr. 1B H360Df</b> ; Aquatic Acute 1 H400;

Der er ingen tabel for materialet cellulose propionat, da der ikke er fundet problematiske stoffer i materialet jf. ovenstående kriterier.

**TABEL 6. Problematiske kemiske stoffer fundet i DHI's database for plastmaterialet genanvendt plast**

CAS nr.	Stofnavn	Harmoniseret klassificering
117-81-7	Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	<b>Repr. 1B H360FD</b> ;
13048-33-4	1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA)	Skin Irrit. 2 H315; Eye Irrit. 2 H319; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ;
615-05-4	2,4-diaminoanisol	<b>Carc. 1B H350; Muta. 2 H341</b> ; Acute Tox. 4 H302; Aquatic Chronic 2 H411;
95-80-7	2,4-Diaminotoluene	<b>Carc. 1B H350; Muta. 2 H341; Repr. 2 H361f</b> ; Acute Tox. 3 H301; Acute Tox. 4 H312; STOT RE 2 H373; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ; Aquatic Chronic 2 H411;
90-04-0	2-methoxyaniline	<b>Carc. 1B H350; Muta. 2 H341</b> ; Acute Tox. 3 H331; Acute Tox. 3 H311; Acute Tox. 3 H301;
71868-10-5	2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone	<b>Repr. 1B H360FD</b> ; Acute Tox. 4 H302; Aquatic Chronic 2 H411;
91-94-1	3,3'-dichlorobenzidine	<b>Carc. 1B H350</b> ; Acute Tox. 4 H312; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410;
101-77-9	4,4'-Diaminodiphenylmethane (MDA)	<b>Carc. 1B H350; Muta. 2 H341</b> ; STOT SE 1 H370; STOT RE 2 H373; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ; Aquatic Chronic 2 H411;
106-47-8	p-Chloroaniline	<b>Carc. 1B H350</b> ; Acute Tox. 3 H331; Acute Tox. 3 H311; Acute Tox. 3 H301; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410;
95-69-2	4-Chloro-o-toluidine	<b>Carc. 1B H350; Muta. 2 H341</b> ; Acute Tox. 3 H331; Acute Tox. 3 H311; Acute Tox. 3 H301; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410;
119-61-9	Benzophenone	<b>Carc. 1B H350</b>
85-68-7	Benzylbutylphthalate	<b>Repr. 1B H360Df</b> ; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410;
77-90-7	Co-elution, Tributyl acetylcitrate and saturated alkane	Flam. Gas 1 H220; Press. Gas; <b>Carc. 1A H350; Muta. 1B H340</b> ;
84-74-2	Dibutylphthalate	<b>Repr. 1B H360Df</b> ; Aquatic Acute 1 H400;
84-69-5	Diisobutylphthalate	<b>Repr. 1B H360Df</b> ;

CAS nr.	Stofnavn	Harmoniseret klassificering
78-59-1	Isophorone	<b>Carc. 2 H351</b> ; Acute Tox. 4 H312; Acute Tox. 4 H302; STOT SE 3 H335; Eye Irrit. 2 H319;
138-86-3	Limonene	Flam. Liq. 3 H226; Skin Irrit. 2 H315; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410;
91-20-3	Naphthalen	<b>Carc. 2 H351</b> ; Acute Tox. 4 H302; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410;
95-53-4	o-Toluidin	<b>Carc. 1B H350</b> ; Acute Tox. 3 H331; Acute Tox. 3 H301; Eye Irrit. 2 H319; Aquatic Acute 1 H400;
69-72-7	Salicylic acid	<b>Repr. 2 H361d</b> ; Acute Tox. 4 H302; Eye Dam. 1 H318;
42978-66-5	Tri(propylene glycol) diacrylate	STOT SE 3 H335; Skin Irrit. 2 H315; Eye Irrit. 2 H319; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ; Aquatic Chronic 2 H411;
77-94-1	Tributyl citrate	Flam. Gas 1 H220; Press. Gas; <b>Carc. 1A H350</b> ; <b>Muta. 1B H340</b> ;
15625-89-5	Trimethylolpropane triacrylate	<b>Carc. 2 H351</b> ; Skin Irrit. 2 H315; Eye Irrit. 2 H319; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410
101-77-9	4,4'-diaminodiphenylmethan (MDA)	<b>Carc. 1B H350</b> ; <b>Muta. 2 H341</b> ; STOT SE 1 H370; STOT RE 2 H373; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ; Aquatic Chronic 2 H411;

**TABEL 7. Problematiske kemiske stoffer fundet i DHI's database for plastmaterialet nylon**

CAS nr.	Stofnavn	Harmoniseret klassificering
12179-04-3	Sodium tetraborate pentahydrate	<b>Repr. 1B H360FD</b> ;
1303-86-2	Boron oxide	<b>Repr. 1B H360FD</b> ;
1309-64-4	Antimony trioxide	<b>Carc. 2 H351</b> ;
1330-43-4	Sodium borate, decahydrate	<b>Repr. 1B H360FD</b> ;
84-65-1	Anthraquinone	<b>Carc. 1B H350</b> ;

**TABEL 8. Problematiske kemiske stoffer fundet i DHI's database for plastmaterialet polykarbonat**

CAS nr.	Stofnavn	Harmoniseret klassificering
1344-37-2	Lead sulfochromate yellow	<b>Carc. 1B H350</b> ; <b>Repr. 1A H360Df</b> ; STOT RE 2 H373; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410;
12656-85-8	Lead chromate molybdate sulfate red	<b>Carc. 1B H350</b> ; <b>Repr. 1A H360Df</b> ; STOT RE 2 H373; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410;
13463-67-7	Titanium dioxide	<b>Carc. 2 H351</b> (Inhalation);

**TABEL 9. Problematiske kemiske stoffer fundet i DHI's database for plastmaterialet polytherimid (PEI/Uitem)**

CAS nr.	Stofnavn	Harmoniseret klassificering
80-05-7	Bisphenol A	<b>Repr. 1B H360F</b> ; STOT SE 3 H335; Eye Dam. 1 H318; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410
108-45-2	m-Phenylenediamine	<b>Muta. 2 H341</b> ; Acute Tox. 3 H331; Acute Tox. 3 H311; Acute Tox. 3 H301; Eye Irrit. 2 H319; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410;
85-44-9	Phthalic anhydride	Acute Tox. 4 H302; STOT SE 3 H335; Skin Irrit. 2 H315; Eye Dam. 1 H318; Resp. Sens. 1 H334; <b>Skin Sens. 1 H317</b> ;

To af stofferne i ovenstående tabeller vurderes ikke at være relevante for nærværende projekt, da deres anvendelse er forbudt i brillestel jf. blybekendtgørelsen. Det er følgende stoffer:

- Lead chromate molybdate sulfates red, CAS nr. 12656-85-8
- Lead sulfochromate yellow, CAS nr. 1344-37-2.

### 3.3.2 Litteratursøgning

For at identificere hvilke problematiske stoffer, der tidligere er fundet i brillestel eller er blevet koblet sammen med kontaktallergi efter anvendelser af briller, er der foretaget en litteratursøgning. Denne blev foretaget for at identificere studier, rapporter og tidligere analyser etc. med oplysninger om brillematerialer og fund af problematiske kemiske stoffer.

Fokus i litteratursøgningen har været at identificere ikke-regulerede problematiske kemiske stoffer. Da problematikken vedr. nikkel i brillestel er kendt og reguleret, er studier, som udelukkende omhandler allergitilfælde forårsaget af nikkel, ikke medtaget i litteratursøgningen.

Ved søgningen blev der ikke identificeret tidligere rapporter, som belyste emnet om problematiske kemiske stoffer i brillestel. For at identificere tidligere analyser af problematiske stoffer og tidligere tilfælde af bekræftet kontaktallergi efter brug af briller, blev der søgt efter videnskabelige artikler af relevans i PubMed.

#### Søgning i PubMed

For at identificere relevant information om problematiske stoffer i brillestel er der foretaget en søgning i PubMed. Mange problematiske stoffer, der forventes at kunne fremkomme i forskellige plasttyper til brillestel, er allerede identificeret via DHI's database (afsnit 3.3.1). Databasen inkluderer dog ikke farvestoffer og litteratursøgningen vil eventuelt kunne supplere de identificerede stoffer fra databasen.

Søgningen blev foretaget i Pubmed med følgende søgeord for titel og/eller abstrakt:

*eyeglass\*; spectacle frame; spectacles; contact dermatitis; sensi\*; allerg\*; eczema; elicitation; ACD; CD; problematic; carc\*; toxi\*; repr\*; endocrine disrupt\*.*

Dermed blev der afsøgt data for problematiske stoffer med kritiske effekter (kræftfremkaldende egenskaber, reproduktionsskadende og/eller hormonforstyrrende effekter) samt hudsensibiliserende egenskaber koblet sammen med briller.

Søgningen i PubMed resulterede i fund vedrørende hudsensibiliserende stoffer koblet sammen med briller. Ingen studier for de kritiske effekter blev identificeret.

De identificerede publikationer blev sorteret ved brug af følgende gennemgang:

- Gennemgang af titel
- Gennemgang af abstrakt
- Gennemgang af publiceringen.

Ved gennemgangen af litteraturen blev referencelisterne i relevante publikationer gennemgået for andre relevante referencer.

Af særlig relevans blev der identificeret tre artikler omhandlende kontaktallergi efter brug af brillestel i Danmark:

- Ahrensboell-Friis et al. 2021
- El Houri et al. 2016
- Andersen et al. 2013

Desuden blev der fundet et tidligere review af kontaktallergi ved anvendelse af briller (Nakada & Maibach 1998), samt flere casestudier fra andre lande, primært Japan.

Nedenfor gennemgås de relevante referencer. Ahrensboell-Friis et al. (2021) og Nakada & Maibach (1998) beskrives i egne afsnit. El Houry et al. (2016) og Andersen et al. (2013) er inkluderet i afsnittet Casestudier, inklusive El-Houry et al. (2016) og Andersen et al. (2013).

De hudsensibiliserende kemiske stoffer er så vidt muligt opdelt i kemiske grupper, som beskriver deres funktion;

- metaller,
- plastikkomponenter,
- blødgørere,
- opløsningsmidler,
- UV-stabilisatorer,
- antioxidanter,
- farvestoffer,
- vokser.

### Ahrensboell-Friis et al. (2021)

Videncenter for Allergi udgav i 2021 en videnskabelig artikel om patienter henvist til deres afdeling grundet mistanke for kontaktallergi ved brug af briller i perioden 1. januar 2017 til 31. marts 2021. Heraf blev 19 patienter testet med lappeprøve indeholdende den europæiske basisserie, en brilleserie udviklet Hud- og Allergiafdelingen på Gentofte Universitetshospital (enkeltstoffer ikke oplyst), 26 parfumestoffer og udvalgte allergene farvestoffer (ikke oplyst), baseret på Videncenter for Allergis tidligere erfaring med kemiske analyser af en brillestang.

Seks ud af de 19 patienter havde udviklet kontaktallergi bag øret, fem ved tindingen og fire på næseryggen. Ud af de 19 patienter havde syv patienter positive lappeprøver for et farvestof. Resultater fra studiet er gengivet i TABEL 10.

De syv patienter, som testede positiv for kontaktallergi for farvestoffer, anvendte enten sorte eller skildpaddefarvede brillestel. Fem patienter havde brugt et brillestel af plastik og to patienter havde anvendt metalbriller af titanium med plastik på brillestangstippen.

**TABEL 10. Data fra Ahrensboell-Friis et al. (2021)**

Stof-gruppe	Kemiske stof	Region	Brillemateriale (farve)	Patient nr.	
Metaller	Nickel sulfat	Bag øret, på kinderne og næseryggen	Plastik (skildpaddefarvet)	2 <sup>B</sup>	
		Næseryg	N/A (skildpaddefarvet)	5 <sup>B</sup>	
Farvestof	C.I. Solvent Yellow 1	I områder med hudkontakt med brille	Plastik - 3 forskellige slags (sorte)	4 <sup>A,B,c</sup>	
		Disperse Orange 3	I områder med hudkontakt med brille	Plastik - 3 forskellige slags (sorte)	4 <sup>A,B,c</sup>
		Solvent 60 (CAS no. 6925-69-5; SO60)	I hudområder i kontakt med brilleramme	Plastik (skildpaddefarvet)	1 <sup>A</sup>
		Bag øret, på kinderne og næseryggen <sup>B</sup>	Plastik (skildpaddefarvet)	2 <sup>B</sup>	
		I områder med hudkontakt med brille	Plastik - 3 forskellige slags (sorte)	4 <sup>A,B,c</sup>	
	Næseryg	N/A (skildpaddefarvet)	5 <sup>B</sup>		



Stof-gruppe	Kemiske stof	Region	Brillemateriale (farve)	Patient nr.
		Omkring øjnene, bag ørerne, på næseryggen, samt pande og kinder.	Plast – 2 stk. (skildpaddefarvet)	7
	Solvent Yellow 14	Bag øret	Titanium stel med sort farvet plastik dække på brillestangstip.	3 <sup>B</sup>
		I områder med hudkontakt med brille	Plastik - 3 forskellige slags (sorte)	4 <sup>A,B, c</sup>
		Ansigt og bag ørene	Sort-farvet titanium med sort plastik hockeyender.	6 <sup>B</sup> – fra hockeyenden
		Omkring øjnene, bag ørerne, på næseryggen, samt pande og kinder.	Plast – 2 stk. (skildpaddefarvet)	7

<sup>A</sup>: Patienten havde tidligere oplevet dermatitis.

<sup>B</sup>: Blev testet for skrap fra brillestel, med en positiv lappeprøve.

<sup>C</sup>: Patienten viste tidligere positiv lappeprøve med *para*-phenylamine, og de positive lappeprøver med farvestoffer kan måske være forbundet hermed.

Indholdet af Solvent Yellow 14 blev bekræftet ved kemisk analyse i et brillestel (patient 3).

I studiet blev der ikke undersøgt, om patienter var allergiske overfor CI Solvent Red 179 (SR179), men forfatterne foreslår at inkludere dette farvestof i lappeprøver for patienter med kontaktallergi efter brug af briller.

### Nakada & Maibach (1998)

Nakada & Maibach (1998) er en gennemgang af publicerede allergitilfælde efter anvendelse af briller. Studiet danner dermed et overblik over publicerede allergifælde i perioden op til år 1994.

De positive testresultater for kontaktallergi er rapporteret for årstallene 1937-1994, og må derfor betragtes som værende af ældre dato og er ikke nødvendigvis repræsentative for brillestel på det nuværende danske marked. De kemiske stoffers relevans kan dog ikke udelukkes, men bekræftes hvis de forekommer i andre relevante studier.

Studiet inkluderer allergitilfælde registreret i to perioder: periode a op til 1985; periode b 1986-1996. I studiet for periode a (-1985) er inkluderet:

- Antal patienter
- Årstal
- Kemiske stof.

For periode b (1986-1994) er der inkluderet flere data:

- Antal patienter
- Årstal
- Patientens alder og køn
- Hvor længe patienten har haft hudallergi på det specifikke hudområde
- Resultat fra den positive lappeprøvning
- Kemiske stof.

Data fra studiet er gengivet i TABEL 11, hvori alle positive lappeprøver også fremgår. For positive lappeprøver fra år 1986 og frem er geografien (land) noteret, samt det hudområde hvor

allergien forekommer fx 'bag øret' og 'næseryg'. For årstal hvor flere patienter blev testet positive for samme allergen, er antallet af positive patienter angivet i en parentes ved årstallet. Tilfælde hvor allergenet ikke er angivet, er ikke medtaget i tabellen.

**TABEL 11. Data fra Nakada & Maibach (1998) Kemiske stoffer identificeret som allergene. Ingen informationer om brillemateriale i reference.**

Stofgruppe	Kemisk stof	Land	Årstal	Antal patienter	Lokalitet for eksem	
Metaller	<i>Cobolt</i>	-	1980	1	-	
	<i>Nickel</i>	-	1961	1	-	
		-	1966 (2)	2	-	
		-	1976	1	-	
		-	1978	1	-	
		-	1979	1	-	
		-	1980 (4)	4	-	
		-	1982	1	-	
		Taiwan	1987	1	Ansigt	
	Kina	1991	1	Ansigt		
Plastikkomponenter	<i>Butyl acrylate</i>	-	1978	1	-	
	<i>Cellulose acetate</i>	-	1980	1	-	
	<i>Epoxy resin</i>	-	1976	1	-	
	<i>Phenol-formaldehyde, rubber</i>	-	1959	1	-	
Blødgørere	<i>Abietic acid</i>	SE	1994	1	Bag øret, næse og kinder	
	<i>Diethyl phthalate</i>	UK	1991	1	Tinding og bag øret	
	<i>Tricresyl phosphate</i>	-	1938	1	-	
	<i>Triphenyl phosphate</i>	-	1938	1	-	
		-	1966	1	-	
	DK	1986	1	Næseryg og tinding		
Opløsningsmidler	<i>Tritolyl phosphate)</i>	-	1966	1	-	
	<i>Ethylene glycol monomethyl ether acetate</i>	-	1971	1	-	
UV-stabilisatorer	<i>Methylethylketone</i>	-	1966	1	-	
		<i>Resorcinol monobenzoate</i>	-	1972 (3)	3	-
		-	1975	1	-	
	<i>Phenyl salicylate</i>	-	1983	1	-	
		UK	1986	1	Bag øret, øverst på kinderne	
		UK	1986	1	Bag øret	
Antioxidanter	<i>p-tert-butyl-phenol?</i>	-	1972	1	-	
Farver	<i>Anthraquinone</i>	-	1981	1	-	
	<i>Solvent red 481</i>	-	1980	1	-	
	<i>Solvent red 26</i>	-	1972	1	-	

Stofgruppe	Kemisk stof	Land	Årstal	Antal patienter	Lokalitet for eksem
	<i>Solvent yellow 3</i>	-	1972	1	-
	<i>p-aminophenol</i>	-	1939,	1	-
		-	1961	1	-
	<i>p-phenylenediamine</i>	-	1939,	1	-
			1966		
		Australien	1988	1	Side af næseryg, ved øjenbryn, nedre øjenlåg, bag øret.
	<i>Brown-black dye</i>	-	1943	1	-
Vokser	<i>Aliphatic isocyanate</i>	-	1987	1	Siden af næsen
	<i>Turpentine</i>	-	1972	1	-

Af de identificerede allergener blev blødgørere og UV-stabilisatorer vurderet som de mest almindelige allergener i de senere år (undtagen i Kina og Taiwan, hvor nikkel er en dominerende allergen).

#### Casestudier, inklusive El-Houri et al. (2016) og Andersen et al. (2013)

I litteraturen er der flere casestudier, som beskriver kontaktallergi og lappeprøver for én enkelt patient. Litteratursøgningen resulterede i fire sådanne casestudier. Disse er gengivet i TABEL 12. For de fire tilfælde er der lavet en lappeprøve med skrab fra brillestellet, som har været positiv.

**TABEL 12. Casestudier af kontaktallergi for ét kemisk stof ved anvendelse af briller**

Stofgruppe	Kemiske stof	Land	Årstal	Region	Brillemateriale (farve)	Reference
Farvestof	Solvent Orange 60 (Identificeret i brillemateriale)	Japan	2016	Bag ørerne	Plast (rødlig/brunlig)	Shono et al. 2017
		Japan	2017	Bag ørerne	Metalbriller med plast på hockeyenderne	Shono & Kaniwa 1999
	C.I. Solvent Red 179	Japan	2001	Over ørerne	Ukendt brillemateriale med plast på hockeyenden (rød/violet)	Tsunoda et al. 2001
Konserveringsmiddel	Methylisothiazolinone (MI) CAS no. 2682-20-4	DK	2016	-	Ukendt	El-Houri et al. 2016
Blødgører	Triethylene glycol bis(2-ethylhexanoate) CAS no. 94-28-0	DK	2013	Pande, og andre steder på kroppen.	Plastik (sorte)	Andersen et al. 2013

Foruden de ovenstående casestudier, blev der identificeret to casestudier, som hver inkluderede en patient, der blev testet positiv for flere kemiske stoffer.

#### Batchelor & Wilkinson (2006)

Det ene casestudie beskriver en mand, der havde positive lappeprøver for en lang række kemiske stoffer. Kontaktallergien forekom rundt om hans ører, efter at hockeyenderne på hans brillestel var blevet erstattet af nye plastikender. Han blev testet for flere forskellige serier, bl.a. plastik, formaldehyd, epoxy og tekstil, og testede positiv for en lang række kemiske stoffer. Resultaterne for de positive lappeprøver fremgår af TABEL 13.

**TABEL 13. Kemiske stoffer, patient fra casestudiet Batchelor & Wilkinson (2006), testet positiv for kontaktallergi**

Stofgruppe	Stofnavn
Vokser	Colophonium
	Turpentine oil
Blødgørere	Abietic acid
Farvestoffer	p-Phenylenediamine
	Aminoazobenzene
	Disperse Orange 3
	Disperse Yellow 3
	Disperse Red 1
	Disperse Red 17
	Disperse Blue 3
	Disperse Blue 35
	Disperse Blue 124
	Disperse Blue 153
	Disperse Brown 1
	Disperse Blue 106
	Direct Orange 34
	4-aminophenol

Ovenstående tabel viser positive lappeprøver for 17 forskellige kemiske stoffer, og forfatterne nævner også den mulighed, at der er positive krydsreaktioner på uidentificerede farvestoffer. Casestudiet beskriver ikke en lappeprøve af skrap fra brillen eller identifikation af de kemiske stoffer i brillen.

#### Crépy et al. (2011)

Det andet casestudie af en patient, som er allergisk overfor flere kemiske stoffer, omhandler en kvinde, der har fået depigmentering efter anvendelse af briller. Depigmenteringen forekom, hvor brillestængerne havde haft hudkontakt. Lappeprøver med den europæiske basisserie, en plastik- og limserie og grundmaterialer fra brillestel viste positive reaktioner på PTBC, p-tert-butylphenol, PTBF, tert-butyl hydroquinone og en blanding af methylchlorisothiazolinone og methylisothiazolinone. To måneder efter lappeprøven var der depigmentering i de områder, hvor kvinden var blevet testet for PTBC, PTBP, PTBF og tert-butyl hydroquinone. Depigmenteringen forsvandt igen langsomt (5 måneder). Kemiske indholdsanalyser af lakken på brillerne viste indhold af PTBP, dimethyl phthalate og diethyl phthalate og ikke de øvrige kemiske stoffer, som patienten testede positiv overfor.

Forfatterne anslår, at depigmenteringen nok er forårsaget af PTBP, men depigmentering er også set ved hudkontakt med andre kemiske stoffer. Da lakken og selve brillen er blevet testet, kan relevante kemiske stoffer indsnævres til at være de kemiske stoffer, som fremgår af TABEL 14:

**TABEL 14. Kemiske stoffer, patient fra casestudiet Crépy et al. (2011) blev testet positiv overfor (påvist i anvendt brille)**

Stofgruppe	Stofnavn
Antioxidant	p-tert-Butylcatechol (PTBC)
Blødgørere	Dimethyl phthalate
	Diethyl phthalate

#### **Problematiske stoffer i metal**

Da nikkel allerede er omfattet af kemikalireguleringen, er litteratur vedrørende nikkel ikke inkluderet i nærværende rapport, da denne fokuserer på uregulerede problematiske kemiske stoffer.

I litteratursøgningen blev der fundet studier omhandlende problematiske stoffer ved hudkontakt med komponenter af metal på brillestellet. Et studie undersøgte migrationen af beryllium og kobber fra en brillestang, og hvorvidt dette kunne resultere i hudabsorption (Magnano et al. 2022). Hertil blev der identificeret et studie med palladium (Connolly et al. 2001) og krom (Kim 2013). Et overblik over identificerede problematiske stoffer i brillematerialer af metal fremgår af TABEL 15.

**TABEL 15. Problematiske stoffer tidligere undersøgt i brillemateriale af metal (ekskl. nikkel)**

Stofgruppe	Stofnavn	CLH-klassificering
Metaller	Beryllium	Skin Sens. 1; H317 Carc. 1B
	Kobber	Ingen relevante
	Palladium	Ingen
	Krom	Ingen

#### **Andre allergitilfælde ved anvendelse af briller**

Litteratursøgningen viste også allergiske tilfælde fra kemiske stoffer på og i selve brilleglasene. Dette omhandlede de kemiske stoffer radon (Fleisher et al. 2001; Haley et al. 2000) og PFAS (Herkert et al. 2022). Hertil var der også allergitilfælde fra beskyttelsesbriller (Telary et al. 1994; Navarro-Trivi et al. 2021),

### **3.3.3 Kontakt til Videncenter for Allergi**

Som del af identifikationen af materialetyper og problematiske stoffer blev Videncenter for Allergi kontakttet.

Videncenter for Allergi er et nationalt center, der blev oprettet af Miljøstyrelsen i 2001 for at blive klogere på kemiske stoffers sundhedseffekter. Videncentret er etableret i et samarbejde mellem Hud- og Allergiafdelingen på Gentofte Universitetshospital, samt Hud- og Allergiafdelingen på Odense Universitetshospital.

Videncentrets formål er at forebygge allergi overfor kemiske stoffer i forbrugerprodukter igennem forskning, overvågning og rådgivning. Opgaverne er bl.a. at fastlægge årsager til kontaktallergi, hvilke produkter, stoffer og koncentrationer, der fremkalder allergi, samt hvilke niveauer, der ikke fremkalder sygdom, så disse evt. kan implementeres i lovgivningen.

Da Videncenter for Allergi tilser patienter med ansigtseksem og tidligere har publiceret en videnskabelig artikel om emnet, blev afdelingen på Gentofte Universitetshospital kontakttet.

Videncenter for Allergi har løbende bidraget med viden til kortlægningen og har bl.a. informeret om, hvilke kemiske stoffer de tester med, når patienter med kontaktallergi fra brug af brillestel skal lappetestes. Alle patienter testes rutinemæssigt med ca. 30 allergifremkaldende stoffer, som indgår i den såkaldte europæiske basisserie, som europæiske hudlæger anbefaler, at man som minimum testes med ved mistanke om kontaktallergi<sup>9</sup>. Ud over denne har Videncenter for Allergi udarbejdet en stoffliste der anses for relevant ved testning for allergifremkaldende indholdsstoffer i brillestel, som fremgår af TABEL 16.

**TABEL 16. Testning for allergifremkaldende stoffer i brillestel (Videncenter for Allergi)**

Stofnavn	Cas nr.
Solvent orange 60	6925-69-5
Solvent yellow 14/Sudan I	842-07-9
Solvent Red 179	6829-22-7
Diethylhexyl phthalate	117-81-7
Turpentine oil oxidized <sup>^</sup>	68917-66-8
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate	52829-07-9
4,4-Diaminodiphenylmethane (MDA)	101-77-9
Butyl acrylate	141-32-2
Resorcinol monobenzoate	136-36-7
p-tert-butylphenol	98-54-4
Tricresyl Phosphate	1330-78-5

<sup>^</sup>: Oxideret vegetabilisk terpentiner er angivet til at indeholde hydroperoxiderne af terpentine olie, hvor de primære allergifremkaldende stoffer er hydroperoxiderne af delta-3-carene og alpha-pinene.

### 3.3.4 Opsummering, identifikation af problematiske stoffer i brillestel

I kortlægningen af problematiske stoffer i briller er der identificeret en lang række problematiske stoffer, der potentielt kan forekomme i brillematerialer af plast.

Søgningen i DHI's database, kontakt til Videncenter for Allergi og litteratursøgningen har identificeret en række kemiske stoffer, som kunne være relevante at undersøge nærmere mht. indhold og migration i brillestel af plast. Disse kemiske stoffer fremgår nedenfor, opdelt i to forskellige tabeller: TABEL 17 inkluderer farvestoffer, og TABEL 18 de øvrige kemiske stoffer. Denne opdeling er foretaget, da der i de kemiske analyser ikke kan screenes for farvestoffer ved GC-MS på samme måde, som man kan screene for de fleste øvrige kemiske stoffer. Analyserne for farvestoffer kræver bl.a. en anden analysemetode med referencestoffer.

Nogle af de farvestoffer, som tidligere har vist sig at kunne forårsage kontaktallergi, har ikke en CLH-klassificering som hudsensibiliserende stof. Derfor blev det tjekket, om identificerede farvestoffer i kortlægningen er inkluderet i Anneks XV, restriktionsrapporten med hudsensibiliserende stoffer i tekstiler, læder og pels (ECHA 2019). Dette begrænsningsforslag indeholder en lang række kemiske stoffer med hudsensibiliserende egenskaber, som ikke er CLH klassificerede.

Der er i dette projekt udvalgt et antal specifikke farvestoffer, som er inkluderet i de kemiske analyser (beskrives yderligere i fase 2). Udvælgelsen af farvestoffer inkluderet i de kemiske

<sup>9</sup> [Diagnose – Videncenter For Allergi](#)

analyser er foretaget i samråd med Miljøstyrelsen. Identificerede farvestoffer, samt udvalgte til analyserne, fremgår af TABEL 17.

To af de problematiske stoffer, som blev identificeret ved brug af DHI's database, er ikke inkluderet nedenfor, da deres anvendelse er forbudt i brillestel jf. blybekendtgørelsen; lead chromate molybdate sulfat red (CAS nr. 12656-85-8) og lead sulfochromate yellow, (CAS nr. 1344-37-2).

Hver af tabellerne indeholder følgende informationer:

- Stofidentifikatorer; stofnavn og CAS nr.
- Harmoniserede CLH-klassificeringer (relevante CLH-klassificeringer er fremhævet med fed)
- Kandidatlistestof/SVHC-stof (REACH) og iboende egenskaber.
- Godkendelsespligtigt stof anført på autorisationslisten (REACH Anneks XIV)<sup>10</sup>.
- Restriktionsliste under REACH (Anneks XVII). Disse kemiske stoffer har en begrænset anvendelse, som enkeltstof, i blandinger eller i en artikel.

---

<sup>10</sup> SVHC-stoffer, hvis iboende egenskaber, mængdeanvendelse eller/og udbredelser, gør, at der skal søges godkendelse før anvendelse

**TABEL 17. Undersøgelse af relevante problematiske farvestoffer i briller af plast**

Farvestoffer udvalgt til kemisk analyse er angivet med et X.

CAS nr.	Stofnavn	Harmoniseret klassificering	Opført på kandidat-, godkendelses- eller restriktionslisten	Inkl. i begrænsningsforslag af udvalgte farvestoffer (ECHA 2019) <sup>A</sup>	Kilde	Inkluderet i analyser
106-50-3	p-Phenylenediamine	Skin Sens. 1: H317	-	-	Batchelor & Wilkinson (2006)	X
12222-75-2	CI Disperse Blue 35	-	-	X	Batchelor & Wilkinson (2006)	-
12223-01-7	CI Disperse Blue 106	-	-	X	Batchelor & Wilkinson (2006)	-
1325-54-8/ 12222-37-6	Direct Orange	-	-	-	Batchelor & Wilkinson (2006)	-
23355-64-8	CI Disperse Brown 1	-	-	X	Batchelor & Wilkinson (2006)	-
2475-46-9	CI Disperse Blue 3	-	-	X	Batchelor & Wilkinson (2006)	-
2832-40-8	CI Disperse Yellow 3	Skin Sens. 1: H317 Carc. 2: H351	-	X	Batchelor & Wilkinson (2006)	X
2872-52-8	CI Disperse Red 1	-	-	X	Batchelor & Wilkinson (2006)	-
3179-89-3	CI Disperse Red 17	-	-	X	Batchelor & Wilkinson (2006)	X
60-09-3	Solvent yellow 1 / Aminoazobenzene		Restriktionsliste: Er begrænset Entry 43 REACH Annex XVII	X	Ahrensboell-Friis et al. (2021) Batchelor & Wilkinson (2006)	X
61815-13-2	CI Disperse Blue 153	-	-	-	Batchelor & Wilkinson (2006)	-
61951-51-7	CI Disperse Blue 124	-	-	X	Batchelor & Wilkinson (2006)	-
6829-22-7	Solvent Red 179	Ingen Properties of concern: 'A majority of data submitters agree this substance is skin sensitising.'	-	-	Videnscenter for Allergi Tsunoda et al. (2001).	X
6925-69-5	Solvent orange 60	Ingen harmoniseret klassificering. Properties of concern: 'A majority of data submitters	-	-	Videnscenter for Allergi Ahrensboell-Friis et al. (2021) Shono & Kaniwa 1999	X



		agree this substance is skin sensitising.				
730-40-5	Disperse orange 3		-	X	Ahrensboell-Friis et al. 2021 Batchelor & Wilkinson (2006)	X
842-07-9	Solvent yellow 14/Sudan I	Skin sens. 1: H317	-	-	Videncenter for Allergi Ahrensboell-Friis et al. (2021)	X
84-65-1	Anthraquinone	Carc. 1B H350;	-	-	Nakada & Maibach (1998) DHI's database	-

<sup>A</sup> Nogle af de farvestoffer, som tidligere har vist sig at kunne forårsage kontaktallergi, har ikke en CLH-klassificering som hudsensibiliserende stof. Derfor blev det tjekket, om identificerede farvestoffer i kortlægningen er inkluderet i Annex XV, restriktionsrapporten med hudsensibiliserende stoffer i tekstiler, læder og pels (ECHA 2019). Dette begrænsningsforslag indeholder en lang række kemiske stoffer med hudsensibiliserende egenskaber, som ikke er CLH klassificerede.

**TABEL 18. Øvrige relevante problematiske kemiske stoffer i briller af plast**  
Stoffer af særlig relevans som vurderes at kunne fremkomme ved GC-MS screeningen

CAS nr.	Stofnavn	Harmoniseret klassificering	Opført på kandidat-, godkendelses- eller restriktionslisten	Kilde
101-77-9	4,4'-Diaminodiphenylmethane (MDA)	Carc. 1B H350; Muta. 2 H341; STOT SE 1 H370; STOT RE 2 H373; Skin Sens. 1 H317;	Opført på kandidat- og godkendelseslisten: Carcinogenic (Article 57a)	DHI's database Videncenter for Allergi
106-47-8	p-Chloroaniline	Carc. 1B H350; Skin Sens. 1 H317;	-	DHI's database
108-45-2	m-Phenylenediamine	Muta. 2 H341; Skin Sens. 1 H317;	-	DHI's database
115-96-8	Tris(2-chloroethyl) phosphate	Carc. 2 H351; Repr. 1B H360F	Opført på kandidat- og godkendelseslisten: Toxic for reproduction (Article 57c) Opført på restriktionslisten.	DHI's database
117-81-7	Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	Repr. 1B H360FD;	Opført på kandidat- og godkendelseslisten: Toxic for reproduction (Article 57c)#Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - environment)#Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - human health)	DHI's database Videncenter for Allergi Nakada & Maibach (1998) <sup>B</sup>
119-61-9	Benzophenone	Carc. 1B H350	-	DHI's database
12179-04-3	Sodium tetraborate pentahydrate	Repr. 1B H360FD;	-	DHI's database
126-73-8	Tributyl phosphate	Carc. 2 H351	-	DHI's database
1303-86-2	Boron oxide	Repr. 1B H360FD;	Opført på kandidatlisten: Toxic for reproduction (Article 57c)	DHI's database
13048-33-4	1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA)	Skin Sens. 1 H317;	-	DHI's database
1309-64-4	Antimony trioxide	Carc. 2 H351;	-	DHI's database

CAS nr.	Stofnavn	Harmoniseret klassificering	Opført på kandidat-, godkendelses- eller restriktionslisten	Kilde
131-11-3	Dimethyl phthalate	-	-	Crépy et al. 2011
1330-43-4	Sodium borate, decahydrate	Repr. 1B H360FD;	-	DHI's database
1330-78-5	Tricresyl Phosphate		-	Videncenter for Allergi
13463-67-7	Titanium dioxide	Carc. 2 H351 (Inhalation);	-	DHI's database
136-36-7	Resorcinol monobenzoate		-	Videncenter for Allergi Nakada & Maibach (1998) <sup>B</sup>
138-86-3	Limonene	Skin Sens. 1 H317	-	DHI's database
141-32-2	Butyl acrylate	Skin Sens. 1: H317 STOT SE 3: H335	-	Videncenter for Allergi Nakada & Maibach (1998) <sup>B</sup>
15625-89-5	Trimethylolpropane triacrylate	Carc. 2 H351; Skin Sens. 1 H317;	-	DHI's database
2682-20-4	Methylisothiazolinone (MI)		-	El-Houri et al. (2016)
42978-66-5	Tri(propylene glycol) diacrylate	Skin Sens. 1 H317	-	DHI's database
52829-07-9	Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate		-	Videncenter for Allergi
60-09-3	C.I. Solvent Yellow I		-	Ahrensboell-Friis et al. (2021)
615-05-4	2,4-diaminoanisol	Carc. 1B H350; Muta. 2 H341;	-	DHI's database
69-72-7	Salicylic acid	Repr. 2 H361d;	-	DHI's database
68917-66-8	Turpentine oil oxidized <sup>A</sup>		-	Videncenter for allergi Nakada & Maibach (1998) <sup>B</sup>
71868-10-5	2-Methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone	Repr. 1B H360FD;	Opført på kandidatlisten: Toxic for reproduction (Article 57c)	DHI's database
77-90-7	Co-elution, Tributyl acetyl-citrate and saturated alkane	Carc. 1A H350; Muta. 1B H340;	-	DHI's database
77-94-1	Tributyl citrate	Carc. 1A H350; Muta. 1B H340;	-	DHI's database
78-59-1	Isophorone	Carc. 2 H351	-	DHI's database
80-05-7	Bisphenol A	Repr. 1B H360F; Skin Sens. 1 H317	Opført på kandidatlisten: Toxic for reproduction (Article 57c)#Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - environment)#Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - human health) Opført på restriktionslisten.	DHI's database
84-66-2	Diethyl phthalate	-	-	Crépy et al. 2011

CAS nr.	Stofnavn	Harmoniseret klassificering	Opført på kandidat-, godkendelses- eller restriktionslisten	Kilde
84-69-5	Diisobutylphthalate	Repr. 1B H360Df;	Opført på kandidat- og godkendelseslisten: Toxic for reproduction (Article 57c)#Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - human health) Opført på restriktionslisten	DHI's database
84-74-2	Dibutyl phthalate	Repr. 1B H360Df	Opført på kandidat- og godkendelseslisten: Toxic for reproduction (Article 57c)#Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - human health) Opført på restriktionslisten.	DHI's database
85-44-9	Phthalic anhydride	Skin Sens. 1 H317;	-	DHI's database
90-04-0	2-methoxyaniline	Carc. 1B H350; Muta. 2 H341;	Carcinogenic (Article 57a)	DHI's database
91-20-3	Naphthalene	Carc. 2 H351;	-	DHI's database
91-94-1	3,3'-dichlorobenzidine	Carc. 1B H350; Skin Sens. 1 H317;	Opført på restriktionslisten	DHI's database
94-28-0	Triethylene glycol bis(2-ethylhexanoate)		-	Andersen et al. 2013
95-53-4	o-Toluidin	Carc. 1B H350;	Opført på kandidatlisten: Carcinogenic (Article 57a)	DHI's database
95-69-2	4-Chloro-o-toluidine	Carc. 1B H350; Muta. 2 H341;	-	DHI's database
95-80-7	2,4-Diaminotoluene	Carc. 1B H350; Muta. 2 H341; Repr. 2 H361f STOT RE 2 H373; Skin Sens. 1 H317;	Opført på kandidatlisten: Carcinogenic (Article 57a)	DHI's database
98-29-3	PTBC (p-tert-Butylcatechol)	-	-	Crépy et al. 2011
98-54-4	p-tert-butylphenol	Repr. 2 H361f	-	Videncenter for Allergi Nakada & Maibach (1998)

<sup>B</sup>: Står anført som terpentine i reference. <sup>A</sup>: Oxideret terpentin er angivet til at indeholde hydroperoxiderne af terpentine olie. De primære haptener er hydroperoxiderne af delta-3-carene og alpha-pinene.

### 3.4 Udvalgelse og indkøb af brillestel til analyser

Ved udvælgelsen af briller til analyser er det prioriteret at inkludere brillestel anvendt af børn og voksne i farver, hvor der tidligere er fundet allergitilfælde, dvs. sort, skildpaddefarvet, samt brunlige og rødlige nuancer. Kortlægningen af materialetyper har hjulpet med at lave en fordeling der repræsenterer markedsandelen for de specifikke materialer. Hertil har kortlægningen inkluderet priser, og indkøbene af brillestellene repræsenterer, så vidt muligt, forskellige prislejer.

I forbindelse med dialog med branchen blev det muligt at få tre forskellige acetatprøver i valgfrie farver samt gummi anvendt til hockeyender i to forskellige farver. Disse fem forskellige prøver indgår i analyserne, nr. 16-20.

Efter aftale med Miljøstyrelsen blev der indkøbt de 20 brillestel, som angivet i TABEL 19. Dog er produkt nr. 16-20 i tabellen repræsenteret ved materialer fra producent og er ikke direkte brillestel, men tilsvarende materialer som anvendt i brillestel.

**TABEL 19. Brillestel udvalgt og indkøbt til kemisk analyse**

Produkt nr.	Farve	Pris <sup>A</sup> (kr./stk.)	Materiale ifølge hjemmeside	Type af brille
1 <sup>B</sup>	Skildpadde	505	Kunststof	Børnebrille
2	Skildpadde	1150	Ukendt	Børnebrille
3	Sort	1800	Genanvendt plast	Børnebrille
4	Skildpadde	426	Acetat	Børnebrille
5	Sort	13,3 (3-pak)	Ukendt	Voksenbrille, læsebrille
6	Skildpadde	32,8	Polycarbonat	Voksenbrille, læsebrille
7	Skildpadde	120	Plast	Voksenbrille, læsebrille
8	Skildpadde	250	Genanvendt plast	Voksenbrille, læsebrille
9	Sort	195	Cellulose propionat	Voksenbrille, læsebrille
10	Skildpadde	877	Propionat	Voksenbrille
11	Sort	2123	Ukendt	Voksenbrille
12	Skildpadde	3650	Ukendt	Voksenbrille
13	Skildpadde	2300	Biobaseret materiale	Voksenbrille
14	Skildpadde	495	Nylon	Voksenbrille
15	Rød	495	Nylon	Voksenbrille
16	Skildpadde	-	Acetat plader	Materiale til voksenbrille fra producent
17	Brun	-	Acetat plader	Materiale til voksenbrille fra producent
18	Rød	-	Acetat plader	Materiale til voksenbrille fra producent
19	Sort	-	Gummi (hockeyender)	Materiale til voksenbrille fra producent
20	Brun	-	Gummi (hockeyender)	Materiale til voksenbrille fra producent

<sup>A</sup> Den pris som er oplyst på forhandlerens hjemmeside da indkøbene blev foretaget.

<sup>B</sup> Bemærk, pga. for lang leveringstid nåede brille nr. 1 ikke frem i tide til at indgå i analyserne. Derfor indgår kun produkt nr. 2-20 i de kemiske analyser.

### 3.5 Eksponeringsscenarier

I dette afsnit angives eksponeringsscenarier, der anses for at være relevante for brillebrugerens potentielle eksponering for kemiske stoffer, der migrerer ud af brillestellet.

### Stofeksposering per overfladeenhed

Til den videre toksikologiske vurdering er det vigtigt at kende omfanget af den lokale eksposering på hudoverfladen dvs. antal *mg stof/cm<sup>2</sup> eksponeret hud*, idet mængde af stof per *cm<sup>2</sup>* hud er afgørende for at vurdere evt. risiko for at udvikle lokal hudirritation eller hudallergi. I migrationstesten er det vigtigt at bestemme det samlede areal af brillestellet, der udsættes for migrationsvæske, for at opnå viden om migreret mængde stof per *cm<sup>2</sup>* brillestel.

### Samlet mængde afgivet stof

Endvidere er det vigtigt for den toksikologiske vurdering at bestemme omfanget af den samlede eksposering per dag udtrykt i *mg stof/kg legemsvægt/dag*, idet denne eksponeringsangivelse skal anvendes til at vurdere risikoen for systemiske effekter, dvs. effekter på kroppens funktion og organer som følge af at stofferne optages gennem huden og fordeles i kroppen.

Ud fra brillestellets udformning er det vigtigt for det enkelte brillestel i migrationstesten at estimere hvor mange *cm<sup>2</sup>* af stellet, der kommer i direkte kontakt med huden, dvs. arealet af indersiden af brillestængerne, samt arealet af øvrige dele af stellet, der kommer i kontakt med tinding + evt. næseryg, kinder og pandepartier.

For en brillebruger kan den samlede eksposering der afsættes på huden per dag beregnes ud fra resultaterne af migrationstesten:

$$D = M \times A / L$$

Hvor

D: Samlet eksposering afsat på huden (*mg/kg lgv/dag*)

M: migreret *mængde stof per cm<sup>2</sup>/ dag* brille (*mg/cm<sup>2</sup>/ dag*)

A: estimerede samlede areal af brillestellet (*cm<sup>2</sup>*) i kontakt med huden ved brug af brillen

L: legemsvægt (*kg lgv*)

Ud fra retningslinjerne i forbindelse med REACH-reguleringen, "Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment Chapter R.15:Consumer exposure assessment" (ECHA 2016a), vil der blive anvendt en legemsvægt for voksne kvinder og mænd på henholdsvis 60 kg og 70 kg. For børnebriller vil det blive vurderet, hvilken aldersgruppe brillerne er beregnet til, og legemsvægten for denne gruppe vil blive fastsat ud fra vækstkurver for danske drenge og piger angivet af Sundhed.dk (2023).

I forbindelse med migrationstest er det vigtigt at fastsætte testomstændighederne (valg af migrationsvæske, migrationstid og temperatur), så den frigivne mængde stof repræsenterer en dags eksposering fra brillerne.

Da der ikke forligger konkret vejledning vedr. migrationstestning i ECHA (2016a) vurderes det relevant at anvende ISO (2020) retningslinjerne for testning af medicinsk udstyr, som angiver mere detaljeret vejledning for migrationstestning. Følgende migrationsdesign foreslås for at simulere en brugssituation bedst muligt:

**Migrationsvæske:** 1:1 ethanol-vand

- idet denne migrationsvæske i højere grad end kunstig sved vil kunne ekstrahere apolære forbindelser, svarende til at der på huden også vil kunne være mere apolære forhold fx ved brug af ansigtslotion.

**Migrationsvarighed:** 24 timer (evt. 72 timer for at sikre målbare koncentrationer)

- svarende til maksimal brug af brillerne

**Temperatur:** 37 °C - svarende til maksimal hudtemperatur

## 4. Screeningsanalyser

Baggrunden for dette projekt er som tidligere nævnt, at der er observeret en stigende tendens til ansigtseksem ved hudkontakt med briller, og at der er set allergiske reaktioner pga. farvestoffer i brillestel af plast. Udgangspunktet for projektet har derfor været et fokus på allergifremkaldende stoffer i brillestel – især farvestoffer, men samtidig en undersøgelse af om der er andre relevante stoffer anvendt i brillestel, der bør undersøges nærmere.

### 4.1 Analysemæssige problemstillinger

Problematikken med farvestofferne analysemæssigt er, at det ikke er muligt at foretage en GC-MS-screeningsanalyse for at identificere de anvendte farvestoffer i brillestel. Dette skyldes, at farvestofferne ikke alle er tilstrækkeligt flygtige og derfor ikke kan analyseres ved en GC-MS-screening. I stedet anvendes et LC-MS-udstyr (i dette tilfælde LC-MS<sup>2</sup>), hvor der benyttes væskechromatografi til adskillelsen af stofferne (Liquid Chromatography). I en LC-MS-analyse har analysebetingelserne, bl.a. indstillinger på instrumentet og den valgte eluent (blandingen af opløsningsmidler anvendt til væskechromatografien), betydning for hvordan stofferne ioniseres. Der eksisterer derfor ikke et universelt "bibliotek" på samme måde som i GC-MS, hvor man ud fra massespektrene nemt kan identificere farvestofferne via LC-MS<sup>2</sup>. NIST (National Institute of Standards and Technology), der står bag det alment brugte GC-MS-bibliotek, arbejder løbende på at udvikle lignende biblioteker til bl.a. LC-MS, men med fokus på peptider. Små molekyler er ikke supporteret i samme grad, og NISTs småmolekyle bibliotek til LC-MS<sup>2</sup>-instrumenter med lav opløsning (ikke ion-trap) inkluderer f.eks. kun 3.346 forbindelser<sup>11</sup>. I stedet opbygger enkelte laboratorier typisk egne biblioteker, eller tilkøber biblioteker med bestemte stofgrupper fra instrumentleverandørerne. Et sådant bibliotek er ikke til rådighed i dette projekt og det vil derfor kun være muligt at identificere farvestofferne ved at indkøbe referencestoffer og anvende disse til identifikation og udvikling af metode.

I projektet blev der derfor valgt den tilgang, at mulige anvendte farvestoffer blev identificeret i kortlægningen, hvorefter udvalgte af disse farvestoffer blev indkøbt som referencestoffer. I et forsøg på at foretage en screeningsmetode til identifikation af de udvalgte farvestoffer i de indkøbte brillestel, blev der anvendt TLC (tyndtlagskromatografi). TLC adskiller stoffer ud fra opløselighed i en væske og affinitet til overfladen af TLC-pladen. Man påsætter en dråbe på overfladen af en plade, der binder molekyler med forskellig styrke alt efter deres kemiske egenskaber, f.eks. polaritet. Når pladen herefter anbringes med den nederste del i en væske (kaldet løbevæsken), vil væsken blive trukket op i pladen. Det vil afhænge af farvestoffet, hvor langt det løber på pladen. Hvor langt farvestoffet løber og udseende på pladen sammenlignes med kendte indkøbte farvestoffer. Identifikationen sker således visuelt (med øjnene) og foretages derfor af en erfaren analysekemiker.

Udfordringen ved TLC er, at det kun er en tentativ identifikation. F.eks. kan to røde farvestoffer tilfældigvis godt opføre sig ens på en TLC, eller tilstrækkeligt ens til der ikke kan kendes forskel (visuel vurdering). Mange farvestoffer bør kunne identificeres ved TLC, men det afhænger af de enkelte farvestoffer, hvad der er muligt. Det kræver, at farvestofferne vil bevæge sig på pladen (hvilket bl.a. vil afhænge af opløsningsmidlet, dvs. det kan være nødvendigt at afprøve flere forskellige opløsningsmidler). Fordelen ved TLC er dog, at det faktisk er muligt at se de forskellige farver. F.eks. kan et lille brillestel vise sig at indeholde både et rødt og et blå farvestof.

<sup>11</sup> <https://chemdata.nist.gov/dokuwiki/doku.php?id=chemdata:msms>

Andre organiske stoffer end farvestoffer kan analyseres ved en GC-MS-analyse, såfremt de er tilstrækkeligt flygtige. Der blev derfor foretaget en GC-MS-screening på de indkøbte briller for at identificere andre relevante organiske stoffer i brillestellene.

Både i TLC-screeningen og til GC-MS, er det vigtigt at sikre så mange af de indeholdte (farve)stoffer som muligt bestemmes, og det er derfor vigtigt at kunne opløse brillestellene helt eller delvist. Valget af opløsningsmiddel vil afhænge af typen af materiale anvendt til de forskellige brillestel. Der blev derfor foretaget en FT-IR-screening (Fourier-Transform InfraRød spektroskopi) på de fleste indkøbte produkter for at identificere det anvendte materiale og et muligt opløsningsmiddel for den pågældende brille.

Efter aftale med Miljøstyrelsen blev der derfor foretaget nedenstående screeningsanalyser:

- FT-IR til identifikation af materiale i brillerne
- TLC til identifikation af visse farvestoffer i brillerne
- GC-MS-screening til identifikation af flygtige organiske stoffer i brillerne

## 4.2 FT-IR til identifikation af materiale i brillerne

FT-IR (Fourier-Transform InfraRød spektroskopi) screening blev foretaget på udvalgte af de indkøbte 19 briller<sup>12</sup>. FT-IR anvender infrarød stråling og materialers evne til at absorbere denne stråling forskelligt til at identificere materialer. Det fremkomne spektrum sammenlignes med et bibliotek af spektre for at opnå en identifikation af materialet. Fyldstoffer og ftalater tilsat materialet vil normalt også kunne identificeres, hvis de er til stede i store mængder (forventet > 10 %), men der er en risiko for at for store mængder fyldstoffer vil "forstyrre" i spektret af basismaterialet, hvilket kan besværliggøre en identifikation af materialet. Ftalater kan normalt identificeres, hvis de forekommer i store mængder, men ikke nødvendigvis, hvilken ftalat der er tale om. Andre tilsætningsstoffer i mindre mængder, kan ikke identificeres med FT-IR.

### 4.2.1 Resultater af FT-IR analyser

I TABEL 20 nedenfor er der angivet resultatet af FT-IR-analysen, dvs. hvilket materiale den pågældende brille består af. I tabellen er desuden angivet den information, der var beskrevet på hjemmesiden eller vi har modtaget fra producenterne vedrørende brillematerialet.

Af de 19 indkøbte briller blev der kun foretaget 16 FT-IR-analyser. Dette skyldes, at der for brillemateriale modtaget fra en producent, kun blev foretaget FT-IR-analyse på en af farverne, da materialet var det samme.

**TABEL 20. Resultater af FT-IR analyser. Materialeidentifikation af de indkøbte briller.**

Produkt nr.*	Farve på stel	Materiale ifølge kortlægning	Materiale ifølge FT-IR analyse
2	Skildpadde	Ukendt	Nylon
3	Sort	Genanvendt plast	Nylon
4	Skildpadde	Acetat	Celluloseacetat, indhold af ftalat
5	Sort	Ukendt	Polycarbonat
6	Skildpadde	Polycarbonat	Polycarbonat
7	Skildpadde	Prestige plast	Måske en co-polymer af styren, akrylat og akrylamid
8	Skildpadde	Genanvendt plast	Polyester

<sup>12</sup> Brille nr. 1 nåede ikke at blive tilsendt før analyserne blev igangsat, og derfor er der kun analyseret i alt 19 briller.

Produkt nr.*	Farve på stel	Materiale ifølge kortlægning	Materiale ifølge FT-IR analyse
9	Sort	Cellulose propionat	Måske en co-polymer af styren, akrylat og akrylamid (samme materiale som brille nr. 7)
10	Skildpadde	Propionat	Cellulose propionat
11	Sort	Ukendt	Celluloseacetat, indhold af ftalat
12	Skildpadde	Ukendt	Celluloseacetat, indhold af ftalat
13	Skildpadde	Biobaseret materiale	Celluloseacetat, uden indhold af ftalat
14	Skildpadde	Nylon	Nylon
15	Rød	Nylon	Nylon
16	Skildpadde	Acetat plader. Cellulose acetat butyrat med DEP	Celluloseacetat, indhold af ftalat
17	Brun	Acetat plader. Cellulose acetat butyrat med DEP	Ikke udført, samme materiale som brille nr. 16
18	Rød	Acetat plader. Cellulose acetat butyrat med DEP	Ikke udført, samme materiale som brille nr. 16
19	Sort	Gummi, hockeyender. EPDM	Ikke udført, samme materiale som brille nr. 20
20	Brun	Gummi, hockeyender. EPDM	EPDM med talkum

\* Brille nr. 1 nåede ikke at blive tilsendt før analyserne blev igangsat, og er derfor ikke analyseret.

### 4.3 Prøveforberedelse til GC-MS og TLC

FT-IR-screeningerne viste, at de 19 briller indeholder i alt seks forskellige materialer (cellulosepropionat og celluloseacetat ligner hinanden). I forhold til GC-MS og TLC-screeningen er det optimalt, at brillematerialet formales (pulveriseres), så det kan ekstraheres mest effektivt eller opløses i det rette opløsningsmiddel til det relevante materiale. Der skal vælges det rette opløsningsmiddel og -metode, dels i forhold til opløsning af brillematerialet og dels i forhold til ikke at ødelægge farvestoffet, så det ikke kan identificeres ved TLC-screeningen.

Formalingen af brillestellet var imidlertid ikke helt uproblematisk. Flere brillestel indeholdt en metaltråd i brillestængerne, der ikke umiddelbart kunne pulveriseres med en kværn. Til screeningsanalyserne blev der derfor valgt brillemateriale fra andre steder på brillen, hvor metaltråden ikke forekom. Brillemateriale uden metaltråd blev formalet så vidt muligt i en kværn ved hjælp af køling med flydende nitrogen. Det var ikke alle materialer, der var muligt at formale fuldstændigt. I stedet var der nærmere tale om en findeling af materialet til små korn (dette var tilfældet for f.eks. EPDM-gummi), eller en delvis formaling af materialet, hvor en smule blev pulveriseret og resten forblev i større stykker. Nylon kunne slet ikke formales og endte med at måtte skæres op i små flager, som bagefter blev forsøgt opløst eller ekstraheret.

Der blev i alt undersøgt fem forskellige opløsningsmidler til opløsning af de forskellige materialer: THF (tetrahydrofuran), dichlormethan, acetone, ethylacetat og methanol. Der blev afprøvet forskellige opløsningsmidler til samme materiale for at undersøge det bedst fungerende opløsningsmiddel, både ift. farvestoffer og GC-MS. Farvestoffet skulle helst kunne trækkes ud i opløsningsmidlet, men samtidig skulle det være muligt at anvende den resulterende opløsning til analysen, hvilket f.eks. ikke var muligt hvis opløsningen blev for viskøs (tyktflydende). Til GC-MS skulle plasten gerne kunne opløses helt eller delvist, for at kunne identificere flest mulige stoffer.



Følgende opløsningsmidler blev anvendt til de endelige TLC-screeninger:

- THF (tetrahydrofuran) til hel eller delvis opløsning af celluloseacetat/propionat, polycarbonat, copolymeren af styren m.m. samt polyester.
- Dichlormethan til hel eller delvis opløsning af celluloseacetat/propionat. Dichlormethan opløste ligeledes polycarbonat, copolymeren af styren m.m. samt polyester helt eller delvist.
- Acetone til opløsning af celluloseacetat/propionat
- Ethylacetat til opløsning af celluloseacetat/propionat

Hverken nylon eller EPDM (gummi) kunne opløses i de valgte solventer og der blev derfor foretaget en ekstraktion med THF i stedet. Methanol kunne ikke opløse nogen af materialerne og var kun i stand til at trække mindre mængder af farvestofferne ud af materialerne. Methanol blev derfor ikke anvendt til TLC-screeningen, men methanolekstrakterne blev anvendt til GC-MS (se nedenfor). Ligeledes blev THF-ekstrakter eller -opløsninger af samtlige brillestel anvendt til GC-MS.

Opløsninger/ekstrakter til TLC-screeningen blev fremstillet så koncentreret som muligt. Således blev 2-300 mg prøve tilsat 1,2 ml solvent og omrystet i minimum 3 timer. Der blev anvendt to forskellige eluenter, med hhv. acetone/heptan og ethylacetat/heptan for at lette identificeringen. Opløsninger/ekstrakter af de enkelte brillestel blev først undersøgt særskilt og sammenlignet med TLC'er af referencestofferne. Herefter blev prøver, hvor et muligt indhold af et farvestof blev identificeret, analyseret sammen med det pågældende farvestof (co-spottet<sup>13</sup>).

#### 4.4 TLC til identifikation af visse farvestoffer

Baseret på kortlægningsresultaterne blev det besluttet at indkøbe i alt ni farvestoffer som referencestoffer (se TABEL 21). Farvestofferne blev udvalgt med baggrund i identifikation i kortlægning som anvendt i plast generelt eller i brillestel af plast, samt med baggrund i deres problematiske egenskaber (primært allergi).

**TABEL 21. Indkøbte farvestoffer til påvisning via TLC**

Farvestof	CAS nr.	Årsag til udvælgelse
Solvent Orange 60	6925-69-5	Notificeret klassificering: Skin Sens. 1B Set allergiske reaktioner fra kontakt med brillestel
Solvent yellow 14/ Sudan I	842-07-9	Harmoniseret klassificering: Skin Sens. 1 Set allergiske reaktioner fra kontakt med brillestel
Solvent Red 179	6829-22-7	Klassificering ifølge REACH registrering: Skin Sens. 1B Set allergiske reaktioner fra kontakt med brillestel
Disperse Orange 3	730-40-5	Notificeret klassificering: Skin Sens. 1 Set allergiske reaktioner fra kontakt med brillestel
C.I. Solvent Yellow 1 / 4-aminobenzene	60-09-3	Harmoniseret klassificering: Carc. 1B Notificeret klassificering: Skin Sens. 1 Set allergiske reaktioner fra kontakt med brillestel
PPD / p-Phenylendiamin	106-50-3	Harmoniseret klassificering: Skin Sens. 1, Acute Tox. 3 Set allergiske reaktioner fra kontakt med brillestel
Disperse Yellow 3	2832-40-8	Harmoniseret klassificering: Skin Sens. 1, Carc. 2 Set allergiske reaktioner fra kontakt med brillestel

<sup>13</sup> Dvs. når prøven og referencestoffet analyseres sammen (TLC-pletter hver for sig og oveni hinanden) for at se om de to stoffer ligner hinanden på TLC-pladen, dvs. løber lige langt og dermed er det samme stof, eller om det giver to pletter og dermed viser at stofferne er forskellige.

Farvestof	CAS nr.	Årsag til udvælgelse
Disperse Yellow 3	3179-89-3	Notificeret klassificering: Skin Sens. 1 Set allergiske reaktioner fra kontakt med brillestel
Disperse Red 1	2872-52-8	Notificeret klassificering: Skin Sens. 1 Set allergiske reaktioner fra kontakt med brillestel

Med baggrund i de opløste eller delvist opløste brillematerialer i de forskellige anvendte opløsningsmidler blev der udført TLC for at påvise om et eller flere af de ovenstående farvestoffer ser ud til at forekomme i de 19 indkøbte briller. Resultaterne er angivet i på næste side.

Trods koncentrerede opløsninger, var det generelle billede fra TLC-screeningsanalyserne, at farverne var svage og dermed ikke nemme at påvise. Særligt i brillestel med skildpaddefarver blev der identificeret mange forskellige farver, der lå lige efter hinanden eller i værste fald oven i hinanden, hvilket gjorde en påvisning sværere. Farvestofferne Solvent Orange 60 og Solvent Red 179 viste sig at være svære at separere på TLC. Derudover indeholdt flere prøver store mængder af et UV-aktivt stof, der løb sammen med Solvent Orange 60 og Solvent Red 179, og forstyrrede billedet på TLC. I flere tilfælde er det derfor svært at vurdere hvorvidt en prøve indeholder enten det ene eller det andet farvestof i prøven - eller ingen af dem eller begge.

Som det ses af TABEL 22 blev ingen af farvestofferne PPD, Disperse Yellow 3 eller Disperse Red 17 påvist i nogen af de 19 brillestel. Farvestofferne Disperse Orange 3 og Disperse Red 1 blev set i det samme brillestel (nr. 18), men påvisningen er temmelig usikker, og kan således stamme fra andre farvestoffer.

Farvestofferne Solvent Yellow 14 og CI Solvent Yellow 1 blev begge påvist i hvert ét brillestel, i hhv. prøve nr. 5 og prøve nr. 17. Påvisningen er markeret i parentes, hvilket betyder, at identifikationen ikke er entydig, men at disse farvestoffer muligvis er i prøven.

TABEL 22. Resultater af de udførte TLC-screeningsanalyser.

Prøve nr.	Solvent anvendt til TLC	Solvent Orange 60	Solvent yellow 14	Solvent Red 179	Disperse Orange 3	CI Solvent Yellow 1	PPD	Disperse Yellow 3	Disperse Red 17	Disperse Red 1	Kommentar
2	THF	(+) Meget svag*		(+) Meget svag*							Mange farvede bånd, alle meget svage
3	THF										
4	EtOAc										
5	THF	(+) usikker	(+) usikker								Mange bånd
6	THF			(+) Meget svag							
7	THF	(+) usikker *		(+) Meget svag*							
8	THF										
9	THF										
10	THF	+									Yderligere fortynding af prøve nødvendig for at kunne anvendes til TLC
11	Acetone	(+) usikker *		(+) usikker *							
12	EtOAc	(+) usikker									
13	Acetone										
14	THF	+									
15	THF										
16	DCM	(+) usikker									
17	DCM					(+) usikker					
18	THF				(+) usikker					(+) usikker	
19	THF										
20	THF										

Forkortelser for de anvendte opløsningsmidler: THF = tetrahydrofuran, EtOAc = ethylacetat, DCM = dichlormethan.

(+) betyder, at farvestoffet muligvis indgår i prøven – der er ikke tale om en reel påvisning. Forskellen mellem "(+) meget svag" og "(+) usikker" skal forstås på den måde, at i første tilfælde er påvisningen tvivlsom pga. en meget svag farve, hvorimod "(+) usikker" betyder, at identifikationen er usikker, da mange bånd ligger oven i hinanden.

\* Farvestofferne Solvent Orange 60 og Solvent Red 179 er svære at separere på TLC. Det er derfor sandsynligt, at der enten er det ene eller det andet farvestof i prøven - eller ingen eller begge.

Farvestofferne Solvent Orange 60 og Solvent Red 179 viste sig som nævnt at være svære at separere på TLC. Solvent Red 179 forefindes muligvis i tre skildpaddefarvede brillestel (nr. 2, 6 og 7), men her var farven meget svag og identifikationen usikker. Desuden er Solvent Red 179 muligvis i et sort brillestel (nr. 11). Generelt er der dog usikkerhed om der er tale om farvestoffet Solvent Red 179, Solvent Orange 60 eller et helt tredje farvestof.

Farvestoffet Solvent Orange 60 ser ud til at være det farvestof, der er påvist i flest af de 19 undersøgte brillestel. Solvent Orange 60 er påvist med en rimelig sikkerhed i prøve nr. 10 og 14, og forefindes muligvis i prøve nr. 5, 12 og 16. Desuden kan det også være at farvestoffet forekommer i prøve 2, 7 og 11, men her er det mere usikkert om der er tale om Solvent Orange 60, Solvent Red 179 eller et helt tredje farvestof. Solvent Orange 60 blev desuden identificeret i flere brillestel vha. GC-MS (se nedenstående afsnit).

#### 4.5 GC-MS-screening for organiske stoffer

For GC-MS-screeningen gælder generelt, at der er foretaget to kørsler med to forskellige opløsningsmidler (et polært og et upolært) for at være i stand til at identificere så mange forskellige organiske stoffer som muligt. De to opløsningsmidler der er anvendt, er THF og methanol. For methanol gælder imidlertid, at brillestellene ikke kunne opløses, hvorfor det i praksis er en ekstraktion i methanol, der er foretaget. For THF gælder, at nogle af brillematerialerne blev opløst i THF, mens der for andre materialer udelukkende er tale om en ekstraktion (gælder for EPDM-gummi og nylon). Methanolekstrakterne blev fremstillet ved, at 2-300 mg prøve blev tilsat 1,2 ml methanol, omrystet i 3 timer, tilsat intern standard og analyseret direkte. THF-opløsningerne blev fremstillet ved at 2-300 mg prøve blev tilsat 2 ml THF. Opløsningerne blev omrystet i 3 timer, hvorefter de blev tilsat 4 ml pentan for at udfælde polymeren, filtreret, tilsat intern standard og analyseret med GC-MS. Så vidt muligt blev helt eller delvist formalede prøver anvendt til THF-prøverne.

Der er som minimum forsøgt at identificere de fem største toppe i kromatogrammerne for hver prøve vha. NIST biblioteket (National Institute of Standards and Technology). I TABEL 23 nedenfor er identificerede stoffer markeret med fed skrift, når deres areal i det enkelte kromatogram (methanolekstrakt, THF-prøve eller begge) er blandt de største arealer. En række af de største toppe i hver prøve har ikke kunnet identificeres entydigt og er derfor ikke rapporteret. Nogle af disse uidentificerede stoffer kan være forskellige antioxidant, der er tilsat materialerne. Der er rapporteret det samlede fund ved GC-MS-screeningen, dvs. ved anvendelse af begge opløsningsmidler (THF og methanol). Generelt ses at de samme brillematerialer ofte er tilsat de samme tilsætningsstoffer, f.eks. antioxidant, UV-stabilisatorer, eller grupper af stoffer (der ikke kunne identificeres), der tydeligt går igen i flere prøver. I flere af brillerne er også identificeret methylerede frie fedtsyrer (såkaldt FAME). For hovedpartens vedkommende i methanolekstraktet. I dette tilfælde, er det muligt at materialerne indeholder f.eks. planteolier eller de frie fedtsyrer, og at tilstedeværelsen af methylerede frie fedtsyrer i methanolekstraktet skyldes at de dannes under ekstraktionen.

Nedenfor er opdelt på prøveniveau (for hvert enkelt brillemateriale), hvilke organiske stoffer, der er identificeret i de 19 analyserede brillestel. TABEL 24 i prioriteringsafsnittet viser modsat de enkelte stoffer, der er identificeret, samt hvilke brilleprøver de er identificeret i. Der er i TABEL 23 angivet med et til fire +’er, hvilken mængde stofferne er identificeret i forhold til indholdet af den interne standard i prøven. Fire +’er angives for f.eks. de identificerede ftalater, hvor der formentlig er tale om et indhold på et par procent. Angivelsen af mængden ved +’er svarer formodentlig nogenlunde til nedenstående indholdskoncentrationer. Der er dog kun tale om estimerede mængder, da mængderne er beregnet overfor intern standard, ikke det enkelte stof, og da det målte indhold i ekstrakterne bl.a. bliver påvirket af, hvor effektivt det enkelte stof ekstraheres fra plasten. Da der er forskel på hvordan methanol og THF-prøverne blev fremstillet, bl.a. i forhold til forholdet mellem anvendt plastmængde og anvendt mængde opløsnings-

middel, og da der er forskel på polariteten af de anvendte opløsningsmidler, er der i kromatogrammerne i flere tilfælde store forskelle på den estimerede mængde baseret på THF-prøven og den estimerede mængde baseret på methanol-prøven. I tabellerne nedenfor er angivet den maksimale estimerede indholdskoncentration.

(+) betegner et stof, hvor identificeringen passer, men indholdet er meget lavt og tilstedeværelsen af stoffet derfor er usikker

+ svarer til en estimeret indholdsmængde på under 60 ppm

++ svarer til en estimeret indholdsmængde på 60-600 ppm

+++ svarer til en estimeret indholdsmængde på 600-6000 ppm eller 0,06-0,6 %

++++ svarer til en indholdsmængde på 6000 ppm eller derover – for ftalater i mange tilfælde et par procent

Stoffernes EU harmoniserede humane fareklassificering er angivet i en separat kolonne (Annex VI til CLP-forordningen), for herfra at vurdere om dette kan give grundlag for en prioritering for kvantitative analyser.

**TABEL 23. Organiske stoffer identificeret ved en GC-MS-screening i de 19 forskellige indkøbte brillestel**

Prøve nr.	Stofnavn identificeret	CAS nr.	Omtrentlig mængde	Annex VI til CLP
2	<b>DEP (diethylphthalat)</b>	<b>84-66-2</b>	<b>++</b>	-
	<b>1-butyl-2-pyrrolidinon</b>	<b>3470-98-2</b>	<b>++</b>	-
	dimethylesterhexandisyre**	627-93-0	+	-
	dimethylglutarat**	1119-40-0	+	-
	dimethylphthalat*	131-11-3	+	-
	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	128-37-0	+	-
	dimethylsuccinat**	106-65-0	+	-
	methyloctanoat**	111-11-5	+	-
	methylpalmitat**	112-39-0	+	-
	methylstearat**	112-61-8	+	-
	Solvent orange 60	6925-69-5	(+)	-
	2-butoxyethylacetat	112-07-2	(+)	Acute Tox. 4 H312, H332
3	2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	+	Acute Tox. 4 H302, Skin Sens. 1B H317, STOT RE 2 H373 Repr. 1B H360D
	<b>caprolactam</b>	<b>105-60-2</b>	<b>++</b>	<b>Acute Tox. 4 H302; Skin Irrit. 2 H315</b>
	<b>2-butoxyethylacetat</b>	<b>112-07-2</b>	<b>++</b>	<b>Acute Tox. 4 H312, H332</b>
	triethylcitrat	77-93-0	+	-
	<b>1-Methoxy-2-propyl acetate***</b>	<b>108-65-6</b>	<b>+</b>	<b>Flam. Liquid 3 H226</b>
	methyloctanoat**	111-11-5	+	-
	methylpalmitat**	112-39-0	+	-
	methylstearat**	112-61-8	+	-
	DEP (diethylphthalat)***	84-66-2	+	-
	2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	+	Acute Tox. 4 H302,

Prøve nr.	Stofnavn identificeret	CAS nr.	Omtrentlig mængde	Annex VI til CLP
				Skin Sens. 1B H317, STOT RE 2 H373 Repr. 1B H360D
4	<b>DEP (diethylphthalat)</b>	<b>84-66-2</b>	<b>++++</b>	-
	<b>Methylethylphthalat**</b>	<b>34006-77-4</b>	<b>+++</b>	-
	dimethylphthalat*	131-11-3	++	-
	drometrizole (UV Absorber P)	2440-22-4	++	-
	o-Acetyltriethylcitrat	77-89-4	+	-
	2-ethyl-1-hexanol	104-76-7	+	-
	2-ethylhexylstearat	22047-49-0	+	-
	5,5-Dimethyl-2-phenoxy-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-oxide	884-89-9	+	-
5	<b>DEP (diethylphthalat)</b>	<b>84-66-2</b>	<b>+</b>	-
	<b>dimethylglutarat**</b>	<b>1119-40-0</b>	<b>+</b>	-
	<b>dimethylesterhexandisyre**</b>	<b>627-93-0</b>	<b>+</b>	-
	<b>m-tert-butyl-phenol***</b>	<b>585-34-2</b>	<b>++</b>	-
	<b>ocotrizol (UV absorber)</b>	<b>3147-75-9</b>	<b>++</b>	-
	methylethylphthalat**	34006-77-4	+	-
	dimethylphthalat*	131-11-3	+	-
	<b>1-Methoxy-2-propyl acetate***</b>	<b>108-65-6</b>	<b>+</b>	<b>Flam. Liquid 3 H226</b>
	<b>dimethylsuccinat**</b>	<b>106-65-0</b>	<b>+</b>	-
	methyloctanoat**	111-11-5	+	-
	methylpalmitat**	112-39-0	+	-
	methylstearat	112-61-8	(+)	-
	Solvent orange 60	6925-69-5	(+)	-
	<b>phenol***</b>	<b>108-95-2</b>	<b>++</b>	<b>Acute Tox. 3 H301, H311, H331 Skin Corr. 1B H314 Muta. 2 H341 STOT RE 2 H373</b>
6	<b>Methylaurat**</b>	<b>111-82-0</b>	<b>+</b>	-
	<b>dimethylesterhexandisyre**</b>	<b>627-93-0</b>	<b>+</b>	-
	<b>dimethylglutarat**</b>	<b>1119-40-0</b>	<b>+</b>	-
	<b>dimethylphthalat*</b>	<b>131-11-3</b>	<b>+</b>	-
	DEP	84-66-2	+	-
	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	128-37-0	+	-
	<b>Butylpalmitat***</b>	<b>111-06-8</b>	<b>++</b>	-
	dimethylsuccinat**	106-65-0	+	-
	<b>methylbenzoat**</b>	<b>93-58-3</b>	<b>+</b>	-
	methyloctanoat**	111-11-5	+	-
	Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methylphosphonat****	998510-36-8/ 998510-36-7/ 998510-36-9	+	-
	<b>phenol***</b>	<b>108-95-2</b>	<b>++</b>	<b>Acute Tox. 3 H301, H311, H331 Skin Corr. 1B H314 Muta. 2 H341 STOT RE 2 H373</b>

Prøve nr.	Stofnavn identificeret	CAS nr.	Omtrentlig mængde	Annex VI til CLP	
7	DEP***	84-66-2	+	-	
	<b>dimethylglutarat**</b>	<b>1119-40-0</b>	<b>++</b>	-	
	<b>dimethylesterhexandisyre**</b>	<b>627-93-0</b>	<b>++</b>	-	
	<b>methylaurat**</b>	<b>111-82-0</b>	<b>+</b>	-	
	dimethylphthalat*	131-11-3	+	-	
	<b>butylpalmitat***</b>	<b>111-06-8</b>	<b>++</b>	-	
	<b>1-Methoxy-2-propyl acetate</b>	<b>108-65-6</b>	<b>+</b>	<b>Flam. Liquid 3 H226</b>	
	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	128-37-0	+	-	
	dimethylsuccinat**	106-65-0	+	-	
	<b>methylbenzoat**</b>	<b>93-58-3</b>	<b>+</b>	-	
	methyloctanoat**	111-11-5	+	-	
	methylstearat**	112-61-8	(+)	-	
	Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methylphosphonat****	998510-36-8/ 998510-36-7/ 998510-36-9	+	-	
	phenol***	108-95-2	+	Acute Tox. 3 H301, H311, H331 Skin Corr. 1B H314 Muta. 2 H341 STOT RE 2 H373	
	8	methylaurat	111-82-0	++	-
		<b>dimethylphthalat*</b>	<b>131-11-3</b>	<b>+</b>	-
		<b>2,4-dimethyl-3-pentanon</b>	<b>565-80-0</b>	<b>+</b>	<b>Acute Tox. 4 H332</b>
dimethylesterhexandisyre**		627-93-0	+	-	
1-Methoxy-2-propyl acetate***		108-65-6	+	Flam. Liquid 3 H226	
<b>Camphene***</b>		<b>79-92-5</b>	<b>+</b>	-	
<b>dicyclohexylmethylphosphonat***</b>		<b>7040-53-1</b>	<b>++</b>	-	
<b>methylaurat**</b>		<b>111-82-0</b>	<b>++</b>	-	
methylpalmitat**		112-39-0	+	-	
Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methylphosphonat****		998510-36-8/ 998510-36-7/ 998510-36-9	+	-	
9	<b>dimethylglutarat**</b>	<b>1119-40-0</b>	<b>+</b>	-	
	<b>dimethylesterhexandisyre**</b>	<b>627-93-0</b>	<b>+</b>	-	
	<b>methyl-2-ethylhexanoat</b>	<b>816-10-3</b>	<b>+</b>	-	
	dimethylphthalat*	131-11-3	+	-	
	DEP	84-66-2	+	-	
	<b>2,4-dimethyl-3-pentanon</b>	<b>565-80-0</b>	<b>+</b>	<b>Acute Tox. 4 H332</b>	
	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	128-37-0	+	-	
	<b>dicyclohexylmethylphosphonat***</b>	<b>7040-53-1</b>	<b>++</b>	-	
	Methyl-3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate**	6386-38-5	+	-	
	methyloctanoat**	111-11-5	+	-	
	methylstearat**	112-61-8	(+)	-	
	<b>Poly(ethylene glycol)-bis(2-ethylhexanoat)***</b>	<b>94-28-0</b>	<b>++</b>	-	
	Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methylphosphonat****	998510-36-8/ 998510-36-7/ 998510-36-9	+	-	

Prøve nr.	Stofnavn identificeret	CAS nr.	Omtrentlig mængde	Annex VI til CLP
10	<b>bis(2-ethylhexyl)adipat eller dioctyladipat***</b>	<b>103-23-1 / 123-79-5</b>	<b>++++</b>	-
	dimethylglutarat	1119-40-0	+++	-
	2-butoxyethylacetat	112-07-2	++	Acute Tox. 4 H312, H332
	octylmethyladipat eller 2-isoheptylmethyladipat**, ***	998324-52-5 / 998324-52-2	++	-
	dimethylsuccinat	106-65-0	++	-
	<b>dimethylglutarat</b>	<b>1119-40-0</b>	<b>+++</b>	-
	<b>2,4-di-tert-butylphenol</b>	<b>96-76-4</b>	<b>+++</b>	-
	DEP	84-66-2	+	-
	propansyre	79-09-4	+	Skin Corr. 1B H314
	dimethylesterhexandisyre	627-93-0	++	-
	dimethylsuccinat	106-65-0	++	-
	n-butylacetat	123-86-4	++	STOT SE 3 H336
	<b>2-ethyl-1-hexanol***</b>	<b>104-76-7</b>	<b>++</b>	-
	1-Methoxy-2-propyl acetate***	108-65-6	+	Flam. Liquid 3 H226
	2-ethylhexylstearat	22047-49-0	+	-
	methylbenzoat**	93-58-3	+	-
	methylpalmitat**	112-39-0	+	-
	methylstearat**	112-61-8	++	-
	Solvent Orange 60	6925-69-5	+	-
	Methyl-3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate**	6386-38-5	+	-
phenol***	108-95-2	++	Acute Tox. 3 H301, H311, H331 Skin Corr. 1B H314 Muta. 2 H341 STOT RE 2 H373	
11	<b>DEP</b>	<b>84-66-2</b>	<b>++++</b>	-
	<b>o-Acetyltriethylcitrat</b>	<b>77-89-4</b>	<b>++++</b>	-
	methylethylphthalat**	34006-77-4	++	-
	glycerol 1,2-diacetat***	102-62-5	++	-
	2-ethylhexylstearat	22047-49-0	++	-
	Drometrizole	2440-22-4	++	-
	2-ethyl-1-hexanol	104-76-7	+	-
	Irganox 1076***	2082-79-3	+	-
	triethylcitrat	77-93-0	++	-
	methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate**	6386-38-5	+	-
	5,5-Dimethyl-2-phenoxy-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-oxide	884-89-9	+	-
12	<b>DEP</b>	<b>84-66-2</b>	<b>++++</b>	-
	<b>ethylactat</b>	<b>97-64-3</b>	<b>+++</b>	<b>STOT SE 3 H335</b> <b>Eye Dam. 1H318</b>
	<b>methylethylphthalat**</b>	<b>34006-77-4</b>	<b>+++</b>	-
	dimethyl(p-methoxybenzyliden)malonat	7443-25-6	++	-
	<b>glycerol 1,2-diacetat***</b>	<b>102-62-5</b>	<b>++</b>	-
	methylactat**	547-64-8	+	STOT SE 3 H335 Eye Irrit. 2 H319
	dimethylphthalat*	131-11-3	+++	-
	<b>Dimethyl(p-methoxybenzyliden)</b>	<b>7443-25-6</b>	<b>++</b>	-
	Solvent Orange 60	6925-69-5	+	-



Prøve nr.	Stofnavn identificeret	CAS nr.	Omtrentlig mængde	Annex VI til CLP
13	<b>o-acetyltriethylcitrat</b>	<b>77-89-4</b>	<b>++++</b>	-
	DEP	84-66-2	+++	-
	glycerol 1,2-diacetat***	102-62-5	++	-
	triethylcitrat	77-93-0	+++	-
	4-tert-amylphenol	80-46-6	++	-
	2-ethyl-1-hexanol	104-76-7	+	-
	2-ethylhexylstearat	22047-49-0	++	-
	Drometrizol	2440-22-4	++	-
	methylpalmitat**	112-39-0	(+)	-
	Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methylphosphonat****	998510-36-8/ 998510-36-7/ 998510-36-9	++	-
14	<b>dimethylesterhexandisyre**</b>	<b>627-93-0</b>	<b>++</b>	-
	<b>dimethylglutarat**</b>	<b>1119-40-0</b>	<b>++</b>	-
	<b>2-butoxyethylacetat</b>	<b>112-07-2</b>	<b>+</b>	<b>Acute Tox. 4 H312, H332</b>
	DEP	84-66-2	+	-
	dimethylphthalat*	131-11-3	+	-
	2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	+	-
	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	128-37-0	+	-
	dimethylsuccinat**	106-65-0	+	-
	methyloctanoat**	111-11-5	+	-
	methylpalmitat**	112-39-0	+	-
	methylstearat**	112-61-8	+	-
	Solvent orange 60	6925-69-5	+	-
	<b>methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate**</b>	<b>6386-38-5</b>	<b>+</b>	-
	<b>Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methylphosphonat****</b>	<b>998510-36-8/ 998510-36-7/ 998510-36-9</b>	<b>++</b>	-
15	2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	+	-
	<b>methylpalmitat**</b>	<b>112-39-0</b>	<b>(+)</b>	-
	<b>methylstearat**</b>	<b>112-61-8</b>	<b>+</b>	-
	<b>Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methylphosphonat****</b>	<b>998510-36-8/ 998510-36-7/ 998510-36-9</b>	<b>+</b>	-

Prøve nr.	Stofnavn identificeret	CAS nr.	Omtrentlig mængde	Annex VI til CLP	
16	<b>DEP</b>	<b>84-66-2</b>	<b>++++</b>	-	
	<b>glycerol 1,2-diacetat***</b>	<b>102-62-5</b>	<b>+++</b>	-	
	<b>ethylactat</b>	<b>97-64-3</b>	<b>+++</b>	<b>STOT SE 3 H335</b> <b>Eye Dam. 1H318</b>	
	<b>methylethylphthalat**</b>	<b>34006-77-4</b>	<b>+++</b>	-	
	<b>dimethyl(p-methoxybenzyliden)malonat</b>	<b>7443-25-6</b>	<b>+++</b>	-	
	<b>dimethylphthalat</b>	<b>131-11-3</b>	<b>+++</b>	-	
	<b>methylactat**</b>	<b>547-64-8</b>	<b>++</b>	<b>STOT SE 3 H335</b> <b>Eye Irrit. 2 H319</b>	
	<b>ethylisopropylphthalat***</b>	<b>998314-99-6</b>	<b>+</b>	-	
	<b>methylpalmitat**</b>	<b>112-39-0</b>	<b>+</b>	-	
	<b>o-Acetyltriethylcitrat</b>	<b>77-89-4</b>	<b>++</b>	-	
	<b>Solvent orange 60</b>	<b>6925-69-5</b>	<b>+</b>	-	
	<b>Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methylphosphonat****</b>	<b>998510-36-8/</b> <b>998510-36-7/</b> <b>998510-36-9</b>	<b>++</b>	-	
	17	<b>DEP</b>	<b>84-66-2</b>	<b>++++</b>	-
		<b>Methylethylphthalat**</b>	<b>34006-77-4</b>	<b>+++</b>	-
<b>dimethylphthalat</b>		<b>131-11-3</b>	<b>+++</b>	-	
<b>4-tert-amylphenol</b>		<b>80-46-6</b>	<b>++</b>	-	
<b>2-ethyl-1-hexanol</b>		<b>104-76-7</b>	<b>+</b>	-	
<b>2-ethylhexylstearat</b>		<b>22047-49-0</b>	<b>++</b>	-	
<b>Drometrizole</b>		<b>2440-22-4</b>	<b>++</b>	-	
<b>methyloctanoat**</b>		<b>111-11-5</b>	<b>+</b>	-	
<b>methylpalmitat**</b>		<b>112-39-0</b>	<b>(+)</b>	-	
<b>p-octylacetophenon</b>		<b>10541-56-7</b>	<b>++</b>	-	
<b>methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate**</b>		<b>6386-38-5</b>	<b>+</b>	-	
18		<b>DEP</b>	<b>84-66-2</b>	<b>++++</b>	-
	<b>methylethylphthalat</b>	<b>34006-77-4</b>	<b>+++</b>	-	
	<b>dimethylphthalat</b>	<b>131-11-3</b>	<b>+++</b>	-	
	<b>drometrizol</b>	<b>2440-22-4</b>	<b>++</b>	-	
	<b>2-ethyl-1-hexanol</b>	<b>104-76-7</b>	<b>+</b>	-	
	<b>2-ethylhexylstearat</b>	<b>22047-49-0</b>	<b>++</b>	-	
	<b>4-tert-amylphenol</b>	<b>80-46-6</b>	<b>(+)</b>	-	
	<b>methylpalmitat**</b>	<b>112-39-0</b>	<b>(+)</b>	-	
	<b>methylstearat**</b>	<b>112-61-8</b>	<b>(+)</b>	-	
	<b>methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate**</b>	<b>6386-38-5</b>	<b>++</b>	-	
19	<b>methylstearat</b>	<b>112-61-8</b>	<b>++</b>	-	
	<b>methylpalmitat</b>	<b>112-39-0</b>	<b>++</b>	-	
	<b>Irganox 1076***</b>	<b>2082-79-3</b>	<b>+++</b>	-	
	<b>DEP</b>	<b>84-66-2</b>	<b>++</b>	-	
	<b>tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite</b>	<b>31570-04-4</b>	<b>++</b>	-	
	<b>2,4-di-tert-butylphenol</b>	<b>96-76-4</b>	<b>+</b>	-	
	<b>2-butyl-1-octanol</b>	<b>3913-02-8</b>	<b>+</b>	-	
	<b>heptadecansyremethylester</b>	<b>1731-92-6</b>	<b>+</b>	-	
	<b>methylarachidat**</b>	<b>1120-28-1</b>	<b>+</b>	-	
	<b>methylethylphthalat**</b>	<b>34006-77-4</b>	<b>+</b>	-	
	<b>methylpalmitat**</b>	<b>112-39-0</b>	<b>++</b>	-	
	<b>methylstearat**</b>	<b>112-61-8</b>	<b>++</b>	-	

Prøve nr.	Stofnavn identificeret	CAS nr.	Omtrentlig mængde	Annex VI til CLP
	methyltetradecanoat**	124-10-7	+	-
	<b>p-octylacetophenon</b>	<b>10541-56-7</b>	<b>+</b>	-
	methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate**	6386-38-5	++	-
	Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methylphosphonat****	998510-36-8/ 998510-36-7/ 998510-36-9	+	-
20	<b>DEP</b>	<b>84-66-2</b>	<b>++</b>	-
	<b>2,4-di-tert-butylphenol</b>	<b>96-76-4</b>	<b>+</b>	-
	methylstearat	112-61-8	+	-
	methylethylphthalat**	34006-77-4	+	-
	methylpalmitat**	112-39-0	+	-
	methylstearat**	112-61-8	+	-
	<b>p-octylacetophenon3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyd</b>	<b>10541-56-7</b> <b>1620-98-0</b>	<b>++</b> <b>+</b>	-
	<b>methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate</b>	<b>6386-38-5</b>	<b>++</b>	-
	Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)methylphosphonat	998510-36-8/ 998510-36-7/ 998510-36-9	+	-
	<b>2,4,6-tri-tert-butylphenol</b>	<b>732-26-3</b>	<b>+</b>	<b>Acute Tox. 4 H302, Skin Sens. 1B H317, STOT RE 2 H373 Repr. 1B H360D</b>

Fed skrift angiver at signalet for stoffet er blandt de mest intense signaler i prøven. Enten i methanolekstraktet, THF-opløsningen eller i begge.

\* Bemærk, at for dimethylphthalat gælder, at denne ftalat, bortset fra prøve nr. 16, 17 og 18, kun er identificeret i methanolekstraktet og ikke i THF og at prøverne samtidig indeholder store mængder DEP. Dette kunne tyde på, at der er sket en omesterificering, dvs. DEP har reageret med methanol og dannet dimethylphthalat. Ofte ses også ethylmethylphthalat i samme prøver, altså den halvt reagerede.

\*\* Disse stoffer forekommer fortrinsvist eller udelukkende i ekstraktet fra methanol, men ikke i ekstraktet fra THF. Tilstedeværelsen af stoffet i materialet er derfor usikker, da det kan skyldes en reaktion med methanol, at det er til stede i methanolekstraktet.

\*\*\* Identificeringen af stoffet er usikker

\*\*\*\* Prøven indeholder fire signaler, der konsekvent identificeres som en af de tre isomerer af dette stof. De fire signaler ses i flere forskellige prøver, hver gang i ca. samme forhold og forventes således at stamme fra det samme tilsætningsstof.

Fleere ftalater er identificeret i de forskellige brillestel. Der er kun få brillestel uden indhold af ftalat. Ftalaten DEP er identificeret i hovedparten (17) af de 19 undersøgte brillestel, og er identificeret i forholdsvis høje mængder i en del af brillestellene (markeret med ++++ svarende til et indhold på et par procent). I en håndfuld af brillestellene ser det ud til, at indholdet af DEP muligvis er omkring 10 % eller mere.

Dimethylphthalat er ligeledes identificeret i en lang række af de undersøgte brillestel, men i de fleste af tilfældene er dimethylphthalat kun identificeret i methanolekstraktet, men ikke i THF, hvilket kunne tyde på, at der er sket en omesterificering, dvs. DEP har reageret med methanol og dannet dimethylphthalat. Muligvis forefindes dimethylphthalat derfor reelt set kun i tre produkter.

Methylethylphthalat er identificeret i ni af de 19 produkter, men ses ligeledes primært i methanolekstrakterne, bortset fra prøve 18, og ses hovedsageligt når prøven indeholder store mængder DEP.

Solvent Orange 60 er identificeret i små koncentrationer i enkelte af de analyserede brillestel, selvom GC-MS ikke er den rigtige analysemetode til dette farvestof. Solvent Orange 60 er identificeret i brille nr. 2, 5, 10, 12, 14 og 16, hvilket således bekræfter resultaterne af TLC-analyserne i disse brillestel.

Af de identificerede stoffer ved GC-MS-screeningen er det kun et fåtal af stofferne, der har en EU-harmoniseret klassificering (se TABEL 23). Af stoffer med en harmoniseret klassificering kan det bemærkes, at kun få af disse klassificeringer omfatter særlige problematiske egenskaber såsom CMR-effekter og sensibiliserende effekter. Disse stoffer er phenol (Muta. 2), 2,4,6-tri-tert-butylphenol (Repr. 1B og Skin Sens. 1B) samt BHT (kun miljøklassificering som harmoniseret klassificering, men mistænkt hormonforstyrrende). Fælles for disse stoffer er imidlertid, at de er identificeret i meget lave niveauer (+), dog phenol i et lidt højere niveau (++), men identifikationen af phenol er imidlertid usikker, idet baggrunden i kromatogrammerne forstyrrer phenolsignalet og muligvis bidrager til arealet af toppene, hvilket får et evt. indhold af phenol til at syne større.

Som angivet tidligere, er det ikke alle stoffer, der kunne identificeres ved GC-MS-screeningen. Der er en del større toppe, som ser ud til være forskellige antioxidanter eller UV-stabilisatorer, eller andet. Bl.a. indeholder flere brillestel med samme materialer grupper af tilsætningsstoffer, der ikke kunne identificeres, men som går igen i prøverne.

#### **4.6 Prioritering af stoffer til migrationsanalyser**

TABEL 24 nedenfor viser udvalgte af de stoffer, der blev identificeret ved screeningsanalyserne i de 19 forskellige brillestel. Kun stoffer, der muligvis er påvist ved TLC-screeningen eller som er identificeret i mere end ét brillestel, har en harmoniseret klassificering eller er identificeret i høje koncentrationer er angivet i TABEL 24 nedenfor. Dvs. stoffer uden klassificering og identificeret i lave koncentrationer fremgår ikke af nedenstående tabel, selvom de er identificeret i mange brillestel. Der er angivet i hvor mange produkter stofferne er påvist, samt i hvilke af produkterne. Disse informationer sammenholdes med en klassificering af stofferne.

Da ikke specielt mange af stofferne har en harmoniseret klassificering er klassificeringen ifølge REACH klassificeringsdossier ligeledes undersøgt for alle stoffer (men ikke rapporteret for alle) og har været inddraget i forhold til valg af prioritering af stoffer til de efterfølgende migrationsanalyser.

**TABEL 24. Oversigt over påviste stoffer i de 19 analyserede brillestel**

Stofnavn	CAS nr.	Påvist i x ud af 19 brillestel	Påvist i brillestel nr.	Max. ca. konc.	Klassificering <sup>1</sup>
<b>Farvestoffer</b>					
Solvent Orange 60	6925-69-5	6 (8)	Med TLC: 10 og 14, muligvis også i 2, 5, 7, 11, 12, 16 Med GC-MS i 10, 12, 14 og 16, muligvis i 2 og 5	-	-
Solvent Yellow 14	842-07-9	1	5	-	<b>Carc. 2 H352</b> <b>Muta. 2 H341</b> <b>Skin Sens. 1 H317</b>
Solvent Red 179	6829-22-7	1 (4)	11 Muligvis også i 2, 6 og 7	-	-
CI Solvent Yellow 1	60-09-3	1	17	-	<b>Carc. 1B H350</b>
Disperse Orange 3	730-40-5	1, men usikker	18	-	-
Disperse Red 1	2872-52-8	1, men usikker	18	-	-
<b>Flygtige stoffer</b>					
glycerol 1,2-diacetat***	102-62-5	4, men usikker	11, 12, 13 og 16	+++	-
2-ethyl-1-hexanol	104-76-7	6	4, 10, 11, 13, 17, 18	++	Skin Irrit. 2 H315; Eye Irrit. 2 H319; Acute Tox. 4 H332; STOT SE 3 H335
caprolactam	105-60-2	1	3	++	<b>Acute Tox. 4 H302, H332; Skin Irrit. 2 H315; Eye Irrit. 2 H319; STOT SE 3 H335</b>
Dimethylsuccinat**	106-65-0	1 (6)	2, 5, 6, 7, 14 i methanol 10 i methanol og THF	++	-
1-Methoxy-2-propyl acetate	108-65-6	5	3, 5, 7, 8, 10	+	<b>Flam. Liq. 3 H226</b> STOT SE 3 H336
Phenol***	108-95-2	4, men usikker	5, 6, 7 og 10	++	<b>Acute Tox. 3 H301, H311, H331; Skin Corr. 1B H314; Muta. 2 H341, STOT RE 2 H373</b>
dimethylglutarat**	1119-40-0	1 (7)	2, 5, 6, 7, 9, 14 i methanol 10 i methanol og THF	+++	-
2-butoxyethylacetat	112-07-2	4	2, 3, 10 og 14	++	<b>Acute Tox. 4 H312, H332</b>
n-butylacetat	123-86-4	1	10	++	<b>STOT SE 3 H336</b>

Stofnavn	CAS nr.	Påvist i x ud af 19 brillestel	Påvist i brillestel nr.	Max. ca. konc.	Klassificering <sup>1</sup>
2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	128-37-0	5	2, 6, 7, 9 og 14	+	-; Mistænkt hormonforstyrrende
dimethylphthalat*	131-11-3	3 (12)	16, 17 og 18 i methanol og THF 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14 i methanol	+++	-
drometrisol (UV Absorber P)	2440-22-4	5	4, 11, 13, 17 og 18	++	Skin Sens. 1 H317
methylethylphthalat**	34006-77-4	1 (8)	4, 5, 11, 12, 16, 17, 19 i methanol 18 i methanol og THF	+++	-
1-butyl-2-pyrrolidinon	3470-98-2	1	2	++	Acute Tox. 4 H302; Skin Irrit. 2 H315; Eye Irrit. 2 H319
Methylactat**	547-64-8	(2)	12 og 16 i methanol	++	<b>Eye Irrit. 2 H319; STOT SE 3 H335</b>
2,4-dimethylpentan-3-on	565-80-0	2	8 og 9	+	<b>Acute Tox. 4 H332</b> Tvivl om REACH klassificering som Skin Sens. 1
methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat**	6386-38-5	(7)	9, 11, 14, 17, 18, 19, 20 i methanol	++	-
2,4,6-tri-tert-butylphenol	732-26-3	1	20	+	<b>Acute Tox. 4 H302; Skin Sens. 1B H317; STOT RE 2 H373, Repr. 1B H360D</b>
o-acetyltriethylcitrat	77-89-4	4	4, 11, 13 og 16	++++	-
Triethylcitrat	77-93-0	3	3, 11 og 13	+++	-
propansyre	79-09-4	1	10	+	<b>Skin Corr. 1B H314</b>
4-tert-amylphenol	80-46-6	2 (3)	13, 17, (18)	++	Skin Corr. 1B H314 Skin Sens. 1 H317 Eye Dam. 1 H318
DEP	84-66-2	17	2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19 og 20	++++	-
Methylbenzoat**	93-58-3	(3)	6, 7 og 10 i methanol	+	Acute Tox. 4 H302
2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	7	2, 3, 10, 14, 15, 19 og 20	+++	Skin Irrit. 2 H315; Eye Dam. 1 H318
ethylactat	97-64-3	2	12 og 16	+++	<b>Eye Dam. 1 H318; STOT SE 3 H335</b>
octylmethyladipat eller 2-isohexylmethyladipat***	998324-52-5 / 998324-52-2	1	10	++	-

1. Harmoniseret klassificering er angivet med fed skrift. Klassificeringer med alm. skrift er klassificeringer ifølge REACH registreringsdossier.

\* Bemærk, at for dimethylphthalat gælder, at denne ftalat, bortset fra prøve nr. 16, 17 og 18, kun er identificeret i methanolekstraktet og ikke i THF og at prøverne samtidig indeholder store mængder DEP. Dette kunne tyde på, at der er sket en omesterificering, dvs. DEP har reageret med methanol og dannet dimethylphthalat. Ofte ses også ethylmethylphthalat i samme prøver, altså den halvt reagerede.

\*\* Disse stoffer forekommer fortrinsvist eller udelukkende i ekstraktet fra methanol, men ikke i ekstraktet fra THF. Tilstedeværelsen af stoffet i materialet er derfor usikker, da det kan skyldes en reaktion med methanol, at det er til stede i methanolekstraktet.

\*\*\* Identificeringen af stoffet er usikker

\*\*\*\* Prøven indeholder fire signaler, der konsekvent identificeres som en af de tre isomerer af dette stof. De fire signaler ses i flere forskellige prøver, hver gang i ca. samme forhold og forventes således at stamme fra det samme tilsætningsstof.

Alene baseret ud fra antallet af produkter stofferne forekommer i og i hvilke mængder de forekommer i ved screeningsanalyserne, er det følgende stoffer, der bør prioriteres:

#### Farvestoffer:

- Solvent Orange 60
- Solvent Red 179
- Solvent Yellow 14 eller
- CI Solvent Yellow 1

#### Organiske flygtige stoffer:

- DEP (i 17 produkter i høje mængder ++++)
- Methylethylphthalat (muligvis i 8 produkter i højere mængder +++)\*
- Dimethylphthalat (i 3 produkter i højere mængder +++)\*
- Dimethylglutarat i syv produkter i højere mængder (+++)\*
- Dimethylesterhexandisyre i otte produkter i mindre mængder (++)\*
- Methyl-3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat i seks produkter i mindre mængder (++)\*
- 2,4-di-tert-butylphenol i fire produkter i højere mængder (+++)
- 2,4-dimethylpentan-3-on i to produkter i mindre mængder (++) , men der er usikkerheder om en REACH klassificering som Skin Sens. 1
- Drometrisol i fem produkter i mindre mængder (++) , men REACH klassificering som Skin Sens. 1
- 4-tert-amylphenol i to produkter i mindre mængder (++) , men REACH klassificering som Skin Sens. 1
- o-Acetyltriethylcitrat i fire produkter i høje mængder (++++)
- Triethylcitrat i tre produkter i højere mængder (+++)

I prøver markeret med \* er indholdet usikkert, da stoffet i hovedparten af brillestellene kun forekommer i ekstraktet fra methanol, men ikke i ekstraktet fra THF. Indholdet er derfor usikkert, da tilstedeværelsen af stoffet kan skyldes methylering.

Af ovennævnte stoffer er det kun et fåtal af de fundne stoffer, der har en EU-harmoniseret klassificering (se TABEL 24), og det kan bemærkes, at få af disse klassificeringer omfatter særlige problematiske egenskaber såsom CMR-effekter og sensibiliserende effekt. Nogle få stoffer (phenol, BHT og 2,4,6-tri-tert-butylphenol) har problematiske egenskaber, men identificeres omvendt kun i få produkter og i meget lave koncentrationer, og anses derfor heller ikke for at være relevant til de efterfølgende migrationsanalyser, bl.a. af den årsag, at de sandsynligvis ikke vil kunne detekteres i migrationsvæsken.

Nedenfor er foretaget en overordnet vurdering af de vigtigste identificerede organiske flygtige stoffer i forhold til om de bør prioriteres til de videre analyser. I denne prioritering er bl.a. REACH klassificering, men også anden viden taget med i betragtning.

Ved den endelige prioritering af stoffer fra screeningsanalyser til de efterfølgende kvantitative migrationsanalyser, blev følgende kriterier anvendt:

- Antal af brillestel, hvor stoffet er fundet
- Skønnet høj indholdsmængde, så stoffet forventes at kunne identificeres i en migrationsvæske
- Kritisk effekt af stoffet, med fokus på allergifremkaldende effekter

Desuden blev der til den endelige prioritering til de efterfølgende migrationsanalyser også taget højde for, at der enten skulle foretages migrationsanalyser på farvestoffer eller de organiske flygtige stoffer, da der er tale om to forskellige analysemetoder.



#### 4.6.1 Overordnet farevurdering og prioritering af de vigtigste stoffer fra GC-MS-screeningen

Nedenfor er stofferne i listen ovenfor vurderet m.h.t. videre prioritering ud fra data fundet i stoffernes REACH-registreringer fra ECHA's hjemmeside: <https://echa.europa.eu/en/home>

**DEP** (Diethylftalat, CAS 131-11-3): Stoffet er REACH registreret i et tonnagebånd på 1000-10000 tons per år, dvs. der er meget omfattende datakrav for stoffet mht. dets farlighed. I registreringsdossieret konkluderes, at der ikke er grundlag for nogen sundhedsmæssige fareklassificeringer, og der angives ingen dermale DNEL-værdier pga. de manglede toksiske egenskaber.

Stoffet har undergået stofvurderingsprocessen under REACH og det er konkluderet, at der ikke er grundlag for fareklassificering af stoffet, og man anser ikke at anvendelse i forbrugerprodukter udgør nogen sikkerhedsrisiko.

Der er i 1991 rapporteret et enkelt tilfælde af allergi overfor DEP, tilknyttet indhold af stoffet i brillestel. Der er ikke ved litteratursøgning fundet tilsvarende tilfælde, og Videnscenter for Allergi vurderer det heller ikke relevant at inkludere stoffet i en testpakke for indholdsstoffer i brillestel.

På den baggrund vurderes det ikke relevant at prioritere DEP til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**DMP** (Dimethylftalat, CAS 131-11-3): Stoffet er REACH registreret i et tonnagebånd på over 1000 tons per år, dvs. der er meget omfattende datakrav for stoffet m.h.t. dets farlighed. I registreringsdossieret er der foretaget read-across fra data på DEP, hvorfor der kun foreligger få konkrete data på DMP. Stoffet har undergået stofvurderingsprocessen under REACH, og man har her ikke accepteret read-across tilgangen som tilstrækkelig for vurdering af DMP's sundheds- og miljøskadelige effekter. ECHA forlanger derfor et fuldt datasæt, der lever op til det aktuelle tonnageniveau.

Som følge af usikkerhederne m.h.t. pålidelige toksikologiske data for stoffet, og da der kun er rapporteret et tilfælde af hudreaktion ifm brillestel (Crépy et al. 2011), er der ikke grundlag for at prioritere DMP til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**Methylethylftalat** (CAS 34006-77-4): Stoffet er ikke omfattet af ECHAs stofdatabase og er heller ikke et præregistreret stof. Dvs. hvis stoffet produceres, er det kun i meget begrænset omfang, og ved yderligere søgning på Pubchem og Pubmed databaserne er der heller ikke fundet toksikologiske data på stoffet.

Der foreligger således ikke data, der kan begrunde at stoffet prioriteres til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**Methylaurat** (CAS 111-82-0): Stoffet er REACH registreret i tonnagebåndet 10.000-100.000 tons per år, så der er omfattende datakrav til stoffet. I registreringsdossieret konkluderes, at data ikke giver grundlag for nogen sundhedsmæssige fareklassificeringer, og der angives ingen DNEL-værdier pga. de manglede toksiske egenskaber.

Stoffet er ikke udpeget til yderligere vurdering ifm. REACH-processerne.

Stoffet vurderes pga. af lav toksicitet ikke relevant at prioritere til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**Dimethylglutarat** (CAS 1119-40-0): Stoffet er REACH registreret i et tonnagebånd på 100-1000 tons per år, dvs. datakrav for stoffet mht. dets farlighed ligger på et mellemniveau. Stoffet har undergået stofvurderingsprocessen under REACH, og det er konkluderet, at der ikke er grundlag for fareklassificering af stoffet. Endvidere blev stoffet vurderet som ikke-problematisk mht. skadelige hormonforstyrrende effekter.

I REACH-registreringsdossieret angives ingen dermale DNEL-værdier pga. manglende toksiske egenskaber.

Stoffet vurderes pga. af lav toksicitet ikke relevant at prioritere til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**Dimethylesterhexandisyre**, (dimethyladipat), (CAS 627-93-0): Stoffet er REACH-registreret i tonnagebåndet 10.000-100.000 tons per år, så der er omfattende datakrav til stoffet. I registreringsdossieret konkluderes, at data ikke giver grundlag for nogen sundhedsmæssige fareklassificeringer. I REACH-registreringsdossieret angives ingen dermale DNEL-værdier pga. manglende toksiske egenskaber.

Stoffet har undergået stofvurdering under REACH, og ECHA har konkluderet, at data for en række sundhedsmæssige effektområder ikke er tilstrækkelige og dermed ikke opfylder datakravene.

Stoffet vurderes pga. af manglende data/ lav toksicitet ikke relevant at prioritere til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**Methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat** (CAS 6386-38-5): Stoffet er REACH-registreret i et tonnagebånd på 1-10 tons per år, hvorfor der er meget sparsomme datakrav for stoffet. I registreringsdossieret konkluderes, at data ikke giver grundlag for nogen sundhedsmæssige fareklassificeringer. Der er heller ikke beregnet DNEL-værdier for stoffet. I REACH registrering foreligger ingen data vedr. hudsensibilisering, men der er udført et OECD 421 forsøg (forsøg med gentagen dosering og screening for reproduktionseffekter, hvor der angives en NOAEL på 10 mg/kg IgV/dag (effekter på leveren ved 100 og 250 mg/kg IgV/dag for maternal toksicitet og en NOAEL på 100 mg/kg IgV/dag for effekter på reproduktionen (reduceret overlevelse af afkom ved 250 mg/kg IgV/dag).

Stoffet har strukturel lighed med 4-ter-butylphenol som er et SVHC-stof pga. hormonforstyrrende effekter i miljøet, og ECHA (2021) har derfor inkluderet stoffet på en liste over stoffer, hvor mulige fremtidig regulering kan være påkrævet.

For nærværende vurderes der ikke at være noget konkret grundlag til at prioritere stoffet til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**2,4-di-tert-butylphenol** (CAS 96-76-4): Stoffet er REACH-registreret i tonnagebåndet 1000-10.000 tons per år, så der er omfattende datakrav til stoffet. I registreringsdossieret er der angivet de sundhedsmæssige fareklassificeringer *Skin Irrit. 2 H315* og *Eye Damage H318*. Stoffet har ifm. med stofvurdering været underlagt flere testkrav både for sundhed og miljø for at opfylde REACH-datakrav, men de udførte tests giver ikke anledning til yderligere sundhedsmæssig klassificering. DNEL for hudkontakt er for arbejdere fastsat til 6.25 mg/kg IgV/day, mens det ikke vurderes relevant at udlede DNEL for den almindelige befolkning.

Stoffet vurderes pga. af forholdsvis ringe toksicitet ikke relevant at prioritere til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**2,4-dimethylpentan-3-on** (CAS 565-80-0): Stoffet er REACH-registreret i tonnagebåndet 10-100 tons per år, så der er forholdsvis få datakrav til stoffet. I registreringsdossieret er stoffet klassificeret med *Acute Tox. 4 H332* som endvidere er stoffets EU-harmoniserede klassificering. Der er angivet en DNEL på 0,45 mg/kg IgV/dag for hudeksponering af forbrugere baseret på en NOAEL-værdi på 471 mg/m<sup>3</sup> i et OECD 421 rottestudie med eksponering via indånding. I dossieret angives, at 2 ud af 3 forskellige *in vitro* test for hudsensibilisering er positive, hvorfor stoffet burde være klassificeret som hudsensibiliserende. Stoffet prioriteres imidlertid ikke yderligere til kvantitative analyse af risikovurdering pga. af sparsomt datagrundlag og som følge af fund med meget lave koncentrationer i brillestel.

De efterfølgende fire stoffer vurderes at være mest relevante for kvantitative analyser og risikovurdering.

**Drometrizol** (CAS 2440-22-4): Stoffet er REACH registreret i tonnagebåndet 1000-10.000 tons per år, så der er omfattende datakrav til stoffet. I registreringsdossieret er stoffet klassificeret med *Skin Sens 1B H317* på baggrund af positive dyreforsøg, og der er angivet en DNEL på 2,5 mg/kg IgV/dag for dermal eksponering. Pga. stoffets hudsensibiliserende egenskaber og screeningsfund med forholdsvis høje indhold i brillestel prioriteres stoffet til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**4-tert-amylphenol** (*p*-(1,1-dimethylpropyl)phenol, CAS 80-46-6): Stoffet er REACH registreret i et tonnagebåndet på 100-1000 tons per år, dvs. datakrav for stoffet mht. dets farlighed ligger på et mellemniveau. Stoffet har undergået stofvurderingsprocessen under REACH, og det er konkluderet, at stoffet er et SVHC stof som følge af hormonforstyrrende effekter i miljøet. I registreringsdossieret har stoffet følgende klassificering m.h.t. sundhedsskader: *Skin Corr. 1B H314; Skin Sens. 1 H317, Eye Damage 1 H318*. Endvidere er der angivet en DNEL på 0,13 mg/kg IgV/dag for hudeksponering af forbrugere. Pga. stoffets hudsensibiliserende egenskaber og screeningsfund med forholdsvis høje indhold i brillestel prioriteres stoffet til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**o-acetyltriethylcitrat** (triethyl o-acetylcitrat, CAS 77-89-4): Stoffet er REACH registreret i et tonnagebånd på 100-1000 tons per år, dvs. datakrav for stoffet mht. dets farlighed ligger på et mellemniveau. I registreringsdossieret er stoffet ikke klassificeret for nogen sundhedsfare og der angives ingen DNEL-værdier, men i dossieret er angivet, at dyreeksperimentelle data (fra 1976) har påvist kraftig sensibiliserende effekt. Pga. stoffets potentielt hudsensibiliserende egenskaber og screeningsfund med forholdsvis høje indhold i brillestel prioriteres stoffet til kvantitativ analyse og risikovurdering.

**Triethylcitrat** (CAS 77-93-0): Stoffet er REACH registreret i tonnagebåndet 1000-10.000 tons per år, så der er omfattende datakrav til stoffet. I registreringsdossieret konkluderes, at data ikke giver grundlag for nogen sundhedsmæssige fareklassificeringer, men der angives en DNEL på 12,5 mg/kg IgV/dag for hudeksponering m.h.t. systemiske effekter for forbrugere. I dossieret er det angivet at dyreeksperimentelle data (fra 1976) har påvist kraftig sensibiliserende effekt. Pga. stoffets potentielt hudsensibiliserende egenskaber, og screeningsfund med forholdsvis høje indhold i brillestel prioriteres stoffet til kvantitativ analyse og risikovurdering.

#### 4.6.2 Konklusion vedr. prioritering af stoffer til migrationsanalyser

I samarbejde med Miljøstyrelsen blev det besluttet at fokusere på de organiske stoffer identificeret ved screeningsanalyserne.

Ved gennemgang af de organiske stoffer fundet ifm. screeningsanalyserne, kan der ud fra antallet af fund i brillestellene, de skønnede indholdskoncentrationer og en indledende vurdering af stoffernes sundhedsskadelige egenskaber udpeges følgende fire stoffer, der vurderes relevante til efterfølgende kvantitative migrationsanalyser og risikovurdering:

- Drometrisol (CAS 2440-22-4)
- 4-tert-amylphenol (CAS 80-46-6)
- o-acetyltriethylcitrat (CAS 77-88-9)
- Triethylcitrat (CAS 77-93-0)

Der blev i udvælgelsen især lagt vægt på de hudsensibiliserende effekter.

De produkter, der blev udvalgt til efterfølgende kvantitative migrationsanalyser, er angivet nedenfor. Der er af budgetmæssige årsager foretaget en prioritering af brillestel ud fra, at de fire ovennævnte stoffer er omfattet og brillestel med de højeste forventede koncentrationer er udvalgt. Brille 3 blev fravalgt trods fund af triethylcitrat i screeningen pga. forventede lave koncentrationer.

- Brille 4 – indhold af drometrisol og o-acetyltriethylcitrat
- Brille 11 – indhold af drometrisol, triethylcitrat og o-acetyltriethylcitrat
- Brille 13 – indhold af drometrisol og 4-tert-amylphenol og o-acetyltriethylcitrat og triethylcitrat
- Brille 16 – indhold af o-acetyltriethylcitrat
- Brille 17 – indhold af drometrisol og 4-tert-amylphenol
- Brille 18 – indhold af drometrisol og muligt indhold af 4-tert-amylphenol

## 5. Migrationsanalyser

Som beskrevet i kapitel 4.6 blev det besluttet at udvælge fire stoffer pga. stoffernes potentielle hudsensibiliserende egenskaber til migrationsanalyse med seks af de indkøbte brillestel. De fire stoffer og de seks udvalgte brillestel er angivet i TABEL 25 nedenfor, hvor markeringerne i tabellen angiver, hvilke af stofferne, der blev identificeret i de enkelte brillestel ved screeningsanalyserne.

**TABEL 25. Oversigt over de udførte migrationsanalyser. Et farvet felt angiver, at stoffet blev identificeret ved screeningsanalyserne i det enkelte brillestel.**

Brillestel	Drometrizol	4-tert-amylphenol	o-acetyltriethylcitrat	Triethylcitrat
Brille 4				
Brille 11				
Brille 13				
Brille 16				
Brille 17				
Brille 18		*		

\* Screeningen indikerer udelukkende et muligt indhold af 4-tert-amylphenol i brille nr. 18. Identifikationen er ikke sikker, da signalet er tæt ved analysemetodens detektionsgrænse.

I dette kapitel er analysemetode samt analyseresultaterne af migrationsanalyserne beskrevet. Det kvantitative indhold af alle fire stoffer blev målt i migrationsvæsken fra alle seks brillestel, uanset om stoffet blev identificeret i det pågældende brillestel ved screeningsanalysen eller ej.

### 5.1 Valg af migrationsvæske

Ved valg af migrationsvæske til migrationsstudier for medicinsk udstyr med hudkontakt anvendes der typisk både en vandig migrationsvæske ved relevant pH-værdi og høj ionstyrke og en mindre polær migrationsvæske bestående af vand og et organisk solvent, typisk en alkohol. I den vandige migrationsvæske opnås typisk den højeste værdi for ekstraherede metaller, mens den anden migrationsvæske i større omfang ekstraherer en bredere vifte af organiske stoffer.

Da fokus i dette projekt er på de organiske stoffer, vurderes migration med en migrationsvæske indeholdende vand og alkohol mere relevant end anvendelse af en meget polær væske med høj ionstyrke, som f.eks. kunstig sved. Dette skal også ses i lyset af, at brillestellet ud over sved på huden også vil være i kontakt med fedtstoffer fra huden samt evt. fedtholdig hud-lotion, som hver især vil fremme migrationen af semipolære og apolære organiske stoffer fra brillestellet. Det blev derfor besluttet at anvende en migrationsvæske bestående af blandingen ethanol:vand (1:1). Dette er en sammensætning, der som standard også anvendes i forbindelse ved migrationsanalyser af fødevareremballage. Desuden blev det besluttet at anvende en migrationsvarighed på 72 timer ved en temperatur på 37°C. En migrationsvarighed på 72 timer anvendes, da migrationsvæsken får længere tid til at påvirke plastmaterialet, hvilket må anses relevant, da briller anvendes dagligt og over lang tid.

### 5.2 Analysemetode

Nedenfor er prøveforberedelse samt anvendt analysemetode ved migrationsanalyserne beskrevet.

### 5.2.1 Prøveforberedelse

Ved migrationsanalyserne er der som udgangspunkt anvendt brillestængerne som prøvemateriale. For brille nr. 16, 17 og 18 var det imidlertid plader af brillemateriale vi modtog fra en producent, hvor brillerne var blevet udskåret fra. I disse tilfælde blev der således skåret et aflangt stykke af pladerne ud, svarende nogenlunde til højde/bredde af en brillestang.

Der blev anvendt stykker af brillestænger/brillemateriale på ca. 6 til 12 cm i længden og mellem ca. 3,5 og 6,5 mm i højden og i bredden. For alle afklippede brillestænger/brillematerialer blev det samlede overfladeareal opmålt og blev anvendt til at angive analyseresultaterne i  $\mu\text{g}$  migreret stof per  $\text{cm}^2$  overfladeareal af brillematerialet. Der er blevet anvendt en hel brillestang til hver enkeltbestemmelse eller et tilsvarende stykke af brillematerialet.

Stykker af brillematerialet fra produkt nr. 16, 17 og 18 blev udskåret i regulære rektangulære stykker og kunne således måles relativt præcist op med en skydelære. De afskårne brillestænger (produkt nr. 4, 11 og 13) blev opmålt ved at aftegne omridset af siderne på tyndt papir, hvorefter der blev udregnet overfladeareal på baggrund af kendt overfladeareal per g af papiret og afvejning af de afklippede papirstykker, samt måling af tykkelsen af brillestangen med en skydelære. Det skal dog bemærkes, at denne beregning af overfladearealerne er behæftet med en nogen usikkerhed på grund af brillestængernes form. Usikkerheden skønnes til at være ca. 20-30 %. De opmålte overfladearealer af de anvendte prøver til migrationsanalyserne er angivet i TABEL 26 nedenfor.

**TABEL 26. Opmålt overfladeareal på prøver anvendt til migrationen (gennemsnit af dobbeltbestemmelser er angivet)**

Brillestel	Beregnet areal ( $\text{cm}^2$ )	Prøvetype
Brille 4	18,7	Afklippet brillestang
Brille 11	21,6	Afklippet brillestang
Brille 13	16,0	Afklippet brillestang
Brille 16	13,1	Udskåret prøve fra plade af brillemateriale
Brille 17	13,0	Udskåret prøve fra plade af brillemateriale
Brille 18	12,9	Udskåret prøve fra plade af brillemateriale

Prøve 4, 11 og 13, der var afklippede brillestænger, indeholdt alle metaltråd inden i brillematerialet. Metaltråden har således i disse tilfælde været i berøring med migrationsvæsken ved skærefladerne.

Både brillestang og brillemateriale blev skåret i et passende antal stykker (to til fire stykker), således, at materialet kunne passe ned i et 10 ml prøveglas (hætteglas/vial) og kunne dækkes med et minimum af migrationsvæske. Antallet af stykker, brillematerialet blev skåret i, blev noteret og anvendt til beregning af overfladearealet. Billede af brillestænger i prøveglas og migrationsvæske kan ses i FIGUR 2.

### 5.2.2 Udførelse af migrationsforsøg og kvalitetsdata af analysemetoden

De klippede stykker af brillemateriale/brillestang blev puttet i et 10 ml prøveglas med låg og tilsat 8 ml migrationsvæske (ethanol:vand i blandingsforhold 1:1). Hvis denne væskemængde ikke var nok til at dække brillematerialet, blev der tilsat yderligere migrationsvæske i 0,5 ml intervaller og mængden af væsken blev noteret.

Prøveglassene blev lukket og sat i varmeskab i 72 timer ved 37 °C. Efter endt migrationstid blev prøverne kølet ned, brillestængerne taget ud og migrationsvæsken blev overført til en målekolbe, der blev tilsat en kendt mængde intern standard (benzylalkohol) og målekolben blev fyldt til mærket. Migrationsvæsken blev filtreret gennem et sprøjtefilter og analyseret på GC-MS. Prøver med et forventet højt indhold af et givent stof blev fortyndet passende, og både den koncentrerede og den fortyndede prøve blev analyseret.

Der blev udført ægte dobbeltbestemmelse ved migrationsanalyserne. Der blev derudover udført to gange fem dobbeltbestemmelser til kontroller (dvs. 10 kontroller på lavt niveau og 10 kontroller på højt niveau), undersøgt evt. nedbrydning af stofferne i forbindelse med migrationen, evalueret linearitet af kurven i måleområdet, målt detektionsgrænser m.m. Detektionsgrænsen i migrationsvæsken ved den anvendte analysemetode er hhv. 1,8, 0,03, 0,12 og 0,12 µg/ml for de fire stoffer drometrizol, 4-tert-amylphenol, o-acetyltriethylcitrat og triethylcitrat. Den ekspanderede usikkerhed ved analysen er beregnet til hhv. 41, 35, 40 og 41 % for de fire stoffer i det lave kontrolniveau (svarende til ca. 10 µg stof/ml) og hhv. 20, 20, 33 og 20 % for de fire stoffer i det høje kontrolniveau (svarende til ca. 40 µg stof/ml). Der blev også undersøgt genfindingen af kontroller med kendte koncentrationer, som blev behandlet ligesom prøverne og dermed har stået samme tid i varmeskab som prøverne. Genfinding af de enkelte stoffer efter 72 timer ved 37 °C er som følger: 118, 93, 128 og 127 % for de fire stoffer drometrizol, 4-tert-amylphenol, o-acetyltriethylcitrat og triethylcitrat på det lave kontrolniveau og 112, 92, 107 og 101 % for de fire stoffer drometrizol, 4-tert-amylphenol, o-acetyltriethylcitrat og triethylcitrat på det høje kontrolniveau, når der beregnes overfor genfinding af kontroller analyseret direkte (der ikke har stået i varmeskab).

I forbindelse med GC-MS-analysen blev observeret en nedbrydning af de enkelte stoffer i opløsningen, hvilket både giver anledning til højere usikkerheder og dårligere genfinding af kontroller.

### 5.3 Resultater af migrationsanalyserne

Resultaterne af migrationsanalyserne er angivet i TABEL 27 nedenfor. Resultaterne er angivet i enheden µg stof per cm<sup>2</sup> overfladeareal af brillematerialet. Resultaterne viser den mængde stof, der er migreret ud af brillestelsmaterialet ved 37 °C i 72 timer.

**TABEL 27. Resultater fra migrationsanalyserne. De listede mængder er generelt angivet i enheden µg/cm<sup>2</sup> overfladeareal af brillematerialet, men bemærk, at for brille 11 og 13 er mængden af o-acetyltriethylcitrat angivet i mg/cm<sup>2</sup> (markeret med fed i tabellen), hvilket er en faktor 1000 større end de andre mængder.**

Brillestel	Drometrizol	4-tert-amylphenol	o-acetyltriethylcitrat	Triethylcitrat
Brille 4*	23 µg/cm <sup>2</sup>	-	13 µg/cm <sup>2</sup>	1,9 µg/cm <sup>2</sup>
Brille 11*	24 µg/cm <sup>2</sup>	-	<b>3,86 mg/cm<sup>2</sup></b>	44 µg/cm <sup>2</sup>
Brille 13*	27 µg/cm <sup>2</sup>	0,01-0,04 µg/cm <sup>2</sup> **	<b>17,2 mg/cm<sup>2</sup></b>	357 µg/cm <sup>2</sup>
Brille 16	-	-	42 µg/cm <sup>2</sup>	2,5 µg/cm <sup>2</sup>
Brille 17	32 µg/cm <sup>2</sup>	5,0 µg/cm <sup>2</sup>	4,8 µg/cm <sup>2</sup>	0,4 µg/cm <sup>2</sup> ***
Brille 18	33 µg/cm <sup>2</sup>	0,08 µg/cm <sup>2</sup>	4,7 µg/cm <sup>2</sup>	0,5 µg/cm <sup>2</sup> ***

- betyder, at stoffet ikke er detekteret i migrationsvæsken for den listede brille.

\* Pga. en større usikkerhed på bestemmelse af arealerne, er der en større usikkerhed på disse værdier.

\*\* Indholdet er under kvantificeringsgrænsen, men over detektionsgrænsen.

\*\*\* Indholdet af triethylcitrat i prøve 17 og 18 er kun lige over kvantificeringsgrænsen

To af de fire stoffer er identificeret i migrationsvæsken, men blev ikke fundet ved screeningsanalysen. Dette gælder følgende stoffer:

- Triethylcitrat (identificeret i migrationsvæsken fra brille 4, 16, 17 og 18)

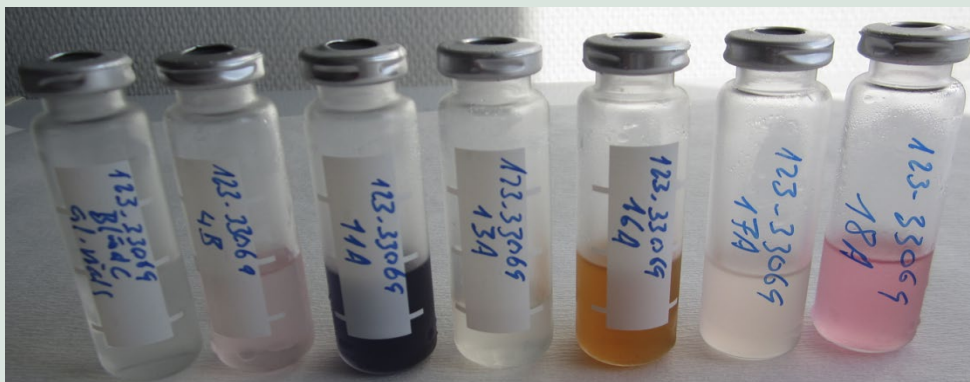
- o-Acetyltriethylcitrat (identificeret i migrationsvæsken fra brille 17 og 18)

Forskellen skyldes, at der ikke er anvendt de samme betingelser ved screeningsanalysen og migrationsanalysen. Ved screeningsanalysen er materialet ekstraheret i organisk opløsningsmiddel i relativt kort tid ved stuetemperatur, mens migrationen er foretaget opvarmet i en ethanol/vand-blanding over 72 timer. Både forskellen i opløsningsmidler, temperatur og tid kan påvirke hvorvidt et stof migrerer ud og i hvilke mængder. Derudover er selve den instrumentelle del af den kvantitative analysemetode målrettet måling af de fire udvalgte stoffer i migrationsvæskerne, hvorimod screeningsmetoden er tilpasset til måling af mange forskellige stoffer. Den kvantitative analysemetode er således også mere følsom end screeningsmetoden.

I fem af seks tilfælde var migrationsvæskerne farvede, hvilket tydeligt viser, at de anvendte farvestoffer migrerer ud af brillestellene. FIGUR 2 nedenfor viser et billede af de farvede migrationsvæsker efter stykker af brillestænger/brillematerialer har stået i migrationsvæsken i 72 timer ved 37 °C. Billedet er taget umiddelbart efter, at prøverne er taget ud af varmeskab.



**FIGUR 2.** Farver af migrationsvæsker efter 72 timer og 37 °C. Billedet viser fra venstre mod højre følgende prøver: blindprøve (farveløs væske), brille 4 (lyserød væske), brille 11 (mørkeblå væske), brille 13 (farveløs væske), brille 16 (kraftig brun/orange væske), brille 17 (svag lys rød væske) og brille 18 (rød væske).



**FIGUR 3.** Farver af migrationsvæsker efter 72 timer og 37 °C, efter de blev opbevaret i fryseren. Billedet viser fra venstre mod højre følgende prøver: blindprøve (farveløs væske), brille 4 (lyserød væske), brille 11 (mørkeblå væske), brille 13 (farveløs væske), brille 16 (kraftig brun/orange væske), brille 17 (svag lys rød væske) og brille 18 (lys rød væske).



## 5.4 Diskussion af analyseresultaterne

Ved sammenligning af TABEL 25 og TABEL 27 ses, at de stoffer, der blev identificeret i de udvalgte briller ved screeningsanalyserne, i alle tilfælde findes igen i migrationsvæsken.

Stofferne drometrizol og o-acetyltriethylcitrat migrerer begge fra fem af de seks udvalgte briller, hvor triethylcitrat og 4-tert-amylphenol migrerer fra hhv. to og tre af de seks udvalgte briller. Højeste målte migration af de fire stoffer er angivet nedenfor:

- Drometrizol migrerer i højeste koncentration på 33 µg/cm<sup>2</sup> i brille 18
- 4-tert-amylphenol migrerer i højeste koncentration på 5,0 µg/cm<sup>2</sup> i brille 17
- o-acetyltriethylcitrat migrerer i højeste koncentration på 17,2 mg/cm<sup>2</sup> i brille 13 (bemærk mg/cm<sup>2</sup> er en faktor 1000 højere i forhold til enheden µg/cm<sup>2</sup>)
- Triethylcitrat migrerer i højeste koncentration på 357 µg/cm<sup>2</sup> i brille 13

Der blev identificeret triethylcitrat i alle seks migrationsvæsker. Stoffet o-acetyltriethylcitrat kan nedbrydes til triethylcitrat via hydrolyse. Indholdet af triethylcitrat i forhold til o-acetyltriethylcitrat er i alle seks prøver ca. 10-100 gange lavere i migrationsvæsken, hvilket tyder på, at der er en sammenhæng mellem de to stoffers koncentrationer. Dette kan evt. skyldes en nedbrydning, at triethylcitrat forekommer som en urenhed i o-acetyltriethylcitrat eller andre årsager. Det betyder, at det identificerede indhold af triethylcitrat i migrationsvæskerne altså ikke nødvendigvis er udtryk for et reelt indhold i prøverne, da det kan skyldes nedbrydning af o-acetyltriethylcitrat i den vandige migrationsvæske.

Det skal bemærkes, at der udelukkende blev udført seks migrationsanalyser i alt af budgetmæssige årsager. Som det fremgår af afsnit 4.5 (TABEL 24), så blev de fire udvalgte stoffer identificeret i hhv. fem briller (drometrizol), tre briller (4-tert-amylphenol), fire briller (o-acetyltriethylcitrat) og tre briller (triethylcitrat) af de i alt 19 undersøgte briller. Brille nr. 3 der ifølge screeningen også indeholdt triethylcitrat blev der således ikke foretaget migrationsanalyse på. Ifølge screeningsanalyserne burde den højeste mængde af triethylcitrat forekomme i brille nr. 13 og næsthøjeste i brille nr. 11, og den laveste mængde i brille nr. 3 (der ikke er foretaget migrationsanalyse på). I og med, at højeste migration af triethylcitrat sker fra brille nr. 13 (med den højeste indholdsmængde ifølge screeningen), forventes det at migrationen af triethylcitrat fra brille nr. 3 er lavere end fra brille nr. 13. Dette er dog ikke undersøgt, og det skal bemærkes, at der ved screeningsanalyserne blev anvendt organiske opløsningsmidler til ekstraktion og ikke ethanol/vand, som her ved migrationsanalyserne.

Alle seks undersøgte briller ved migrationsanalyserne (brille nr. 4, 11, 13, 16, 17 og 18) består af samme grundmateriale celluloseacetat. Brille nr. 4 er en børnebrille, hvoraf de resterende fem undersøgte brillematerialer er voksenbriller.

### 5.4.1 Diskussion af farvede migrationsvæsker

FIGUR 2 og FIGUR 3 viser tydeligt, at farven fra brillestængerne trænger ud i den anvendte migrationsvæske. I TABEL 28 nedenfor er angivet farverne identificeret ved screeningsanalyserne (hvor der er anvendt organisk opløsningsmiddel som ekstraktionsvæske) (TABEL 24), samt farverne på de enkelte brillestel (TABEL 19) sammenholdt med farverne af migrationsvæskerne (hvor der er anvendt ethanol/vand som migrationsvæske) (FIGUR 3). Det skal bemærkes, at farverne i væskerne er et udtryk for samtlige farvestoffer, der migrerer ud af brille materialet og ikke bare de farvestoffer, der har været fokus på ved screeningsanalyserne.

**TABEL 28. Farve på migrationsvæsker sammenholdt med brillernes farver og indhold af udvalgte farvestoffer identificeret ved screeningsanalyserne.**

Brille nr.	Farve på stel	Farve på migrationsvæske	Identificeret udvalgt farvestof ved screeningsanalyserne
4	Skildpadde	Svag lyserød	<i>Ingen af de undersøgte farvestoffer</i>
11	Sort	Mørkeblå	Solvent orange 60 Solvent red 179
13	Skildpadde	Farveløs	<i>Ingen af de undersøgte farvestoffer</i>
16	Skildpadde	Brun/orange	Solvent Orange 60
17	Brun	Meget svag lyserød	CI Solvent Yellow 1
18	Rød	Rød	Disperse Orange 3 Disperse Red 1

Det skal pointeres, at brillestængerne til migrationsanalyserne blev skåret over og flere stykker af brillestængerne blev lagt i migrationsvæsken. Det vurderes dog ikke at have væsentlig betydning for migrationen, idet de udvalgte brillestænger ikke menes at være lakeret eller behandlet i overfladen på anden måde. Dog kan en ujævn afskåret flade have betydning for graden af migrationen. Dette kan have en betydning for prøverne 16, 17 og 18, hvor der blev udskåret prøver fra plader af brillemateriale.

Der er ikke i dette projekt målt på mængden af farvestoffer, der er migreret ud (fokus har været på de fire valgte organiske stoffer), men farven på migrationsvæskerne indikerer, at der kan forekomme en væsentlig migration af farvestoffer fra brillerne. Det skal pointeres, at vi ikke har undersøgt hvilke farvestoffer, der trækker ud i migrationsvæsken, men blot kan konstatere, at flere af migrationsvæskerne er farvede efter, at brillestængerne lå i dem i 72 timer ved 37 °C.

## 6. Farevurdering

For de udvalgte stoffer foretages en mere dybdegående farevurdering, idet der udpeges relevante N(L)OAEL-værdier for stoffernes kritiske effekter samt beregnes dermale DNEL-værdier ud fra retningslinjerne i REACH (ECHA 2012).

Ved litteratursøgningen for toksikologiske data prioriteres og afsøges stofdata i nedenstående rækkefølge:

- Stofvurderinger fra EU's videnskabelige komiteer fx SCHEER, SCCS, RAC, EFSA, o.a.
- Stofvurderinger af andre internationale og nationale ekspertkomiteer fx WHO, IPCS, IARC, US EPA, RIVM, BfR, o.a.
- ECHAs data for stofferne herunder data fra REACH-registreringer af stofferne.
- Evt. tidligere vurdering i Miljøstyrelsens projektrapporter.
- Evt. US FDA eller EMA (EU's lægemiddelagentur) data på stofferne i forbindelse med deres anvendelse i medicinsk udstyr.
- Webbaseret søgning på Google og PubMed.

### *Sensibiliserende effekter*

I dette projekt er der særlig fokus på de lokale effekter der kan optræde på hudoverfladen pga. evt. afgivelse af kemiske stoffer fra brillestellene. Her anses fremkaldelse af hudirritation og ikke mindst allergi for kritiske effekter. Mens der er retningslinjer for beregning af DNEL-værdier for irritation, anfører ECHA (2012), at det i praksis er meget vanskeligt at fastsætte en konkret DNEL-værdi for hudsensibiliserende effekt, da der savnes veletablerede metoder til dette. For at opnå mindst mulig risiko fra sensibiliserende stoffer anvendes derfor ofte en mere kvalitativ tilgang i vurderingen, hvor det anbefales at begrænse udsættelse med disse stoffer mest muligt, fremfor at give et konkret kvantitativt mål.

I de senere år er der imidlertid arbejdet meget med at opnå en kvantitativ vurderingsmetode for hudsensibiliserende stoffer, hvor den mest veletablerede af disse metoder QRA2 (Quantitative Risk Assessment 2) er udarbejdet af Api et al. (2008 + 2020) og videreudviklet af Corea et al. (2023). Især i sidstnævnte lægges vægt på anvendelse af EC3<sup>14</sup> værdier fra LLNA (Local Lymph Node Assay) tests, der er en standardiseret allergitest udført med mus (OECD TG 429 og OECD TG 442B).

I metoden til beregning af et acceptabelt eksponeringsniveau (sv.t. en DNEL) anvendes følgende generelle trin:

- Fastsættelse af et ikke-effekt niveau for induktion af hudallergi (en såkaldt NESIL-værdi - No Expected Sensitisation Induction Level)
- Anvendelse af Sensitisation Assessment faktorer (SAFs)

Dvs:

$$DNEL = NESIL / SAFs$$

Den kvantitative NESIL-værdi (i  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) fastsættes jf. Api et al. (2008 + 2020) ud fra en ekspertvurdering af de samlede data, dvs. humandata, *in vitro* og *in vivo* og *in silico* data.

---

<sup>14</sup> EC3 værdi angiver den dosering, der medfører et tre gange højere respons i lymfeknuderne end kontrolgruppen (for flere detaljer se farevurderingen af 4-tert-amyphenol afsnit 6.2).

Hos Corea et al. (2023) beskrives rationale for at anvende EC3 værdien fra LLNA-test som NESIL-værdi, hvor denne NESIL-værdi så divideres med en række SAFs for at tage hensyn til bl.a.:

- SAF1: Interspecies faktor (sættes til 1 ved anvendelse af LLNA EC3 -værdi fra LLNA museforsøg (Corea et al. (2023), da det vurderes at der er stor overensstemmelse mellem EC3 værdien og humane tærskelværdier for sensibilisering.
- SAF2: Forskelle i følsomhed blandt befolkningen med udgangspunkt i en faktor på 10 (Api et al 2020; (Corea et al. 2023)
- SAF3: Frekvens og varighed af anvendelse af produktet (sættes til 3 for langvarig og gentagen brug (Api et al 2020)
- SAF4: Hudoverfladens tilstand (sættes mellem 1 og 10 hvor forøgede værdier fx anvendes ifm med betændt hud)
- Yderligere SAF kan anvendes fx hvis produktets matrix anses for at virke fremmede for induktion af sensibiliserende effekter (SAF= 3) eller hvis hudkontakt er af indirekte karakter (SAF = 0,3).

Der vil ved farevurderingen af stofferne derfor især blive lagt vægt på om der foreligger relevante humane data eller relevante LLNA testdata for stofferne, da dette vurderes at være det bedste udgangspunkt for fastsættelse af NESIL og efterfølgende DNEL-udledning for allergi-fremkaldende effekt.

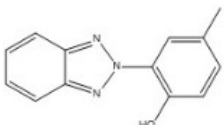
## 6.1 Drometrizol (CAS 2440-22-4)

### 6.1.1 Generelle data

Stoffet er REACH registreret i tonnagebåndet 1000 – 10 000 tons per år, så der er omfattende datakrav til stoffet. Stoffet anvendes til UV-beskyttelse i en række polymerer og overfladebehandlingsmidler og i en række forbrugerprodukter bl.a. kosmetik (Cosing 2024). I registreringsdossieret er stoffet klassificeret med *Skin Sens 1B H317*.

Nedenfor i TABEL 29 er angivet kemisk identitet og fysisk-kemiske data for stoffet.

**TABEL 29. Drometrizol (CAS 2440-22-4)**

ID og fysisk-kemiske data		Kilde
<b>Kemisk navn</b>	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol	REACH-reg. 2024a
<b>Kemisk struktur</b>		Health Canada 2021
<b>Kemisk sumformel</b>	C13H11N3O	Health Canada 2021
<b>Molekylvægt</b>	225 g/mol	Health Canada 2021
<b>Smeltepunkt</b>	130 °C	REACH-reg. 2024a
<b>Kogepunkt</b>	Dekomponerer	REACH-reg. 2024a
<b>Vandopløselighed</b>	0,173 mg/L v. 20 °C	REACH-reg. 2024a
<b>Log Pow</b>	4,2 v. 25 °C	REACH-reg. 2024a
<b>Damptryk</b>	1,47 x 10 <sup>-4</sup> Pa v. 20°C	REACH-reg. 2024a

## 6.1.2 Toksikologiske data

Ved datasøgning er der foruden REACH-registreringsdossieret fundet følgende relevante toksikologiske ekspertvurderinger af drometrizol:

*CIR (2008). Amended Final Report of the Safety Assessment of Drometrizole as used in Cosmetics. International Journal of Toxicology, 27(Suppl. 1):63–75. [Amended Final Report of the Safety Assessment of Drometrizole as used in Cosmetics1 \(sagepub.com\)](#)*

*Health Canada (2021). Draft Screening Assessment Benzotriazoles and Benzothiazoles Group. Microsoft Word - 20210302-DSAR Benzotriazoles and benzothiazole-EN-published.docx (canada.ca)*

*Lee et al. (2019). Risk Assessment of Drometrizole, a Cosmetic Ingredient used as an Ultraviolet Light Absorber. Toxicol. Res. Vol. 35, No. 2, pp. 119-129 (2019). <https://doi.org/10.5487/TR.2019.35.2.119>*

Ud fra gennemgang af ovenstående kilder kan følgende vigtigste informationer sammenfattes til vurdering af drometrizols toksikologiske egenskaber.

### *Akut giftighed*

Stoffet har lav akut giftighed og LD50 værdier ligger væsentligt over klassificeringsgrænsen (REACH-reg. 2024a; Lee et al 2019).

### *Irritative effekter*

Ud fra dyreforsøg anses stoffet ikke at være hverken hud- eller øjenirriterende (REACH-reg. 2024a).

### *Sensibiliserende effekter*

En hudallergi test udført med marsvin (GPMT, Guinea Pig Maximisation Test) blev i REACH-dossieret angivet som hovedstudiet (key study) for vurdering af stoffets sensibiliserende effekt. I forsøget blev 20 dyr på dag 1 induceret med dermal injektion af 0,1 ml 5% drometrizol i jordnøddolie efterfulgt på dag 2 med eksponering af hudoverfladen med 30% drometrizol i vaseline. Efter 5 uger blev dyrene provokeret med 20% drometrizol i vaseline.

Et døgn og to døgn efter provokation udviste henholdsvis 16 og 18 ud af de 20 dyr reaktion.

På baggrund af dette studie tildeltes stoffet en klassificering som Skin Sens 1B H317 (REACH-reg. 2024a).

I en anden test udført som en forløber af den nuværende LLNA-testdesig fik mus to injektioner i maveskindet med 25 µl 0,2% drometrizol i olivenolie efterfulgt på dag 5 til dag 7 med daglige dermale provokationseksponeringer på ørernes hudoverflade med 25 µl af varierende koncentrationer af drometrizol. Ved dermal eksponering med 1% drometrizol observerede man en forøgelse af øretykkelsen på 20%, hvilket blev tolket som et positivt respons.

I originalartiklen til dette studie (Ikarshi et al 1994) fandt man et stimulationsindex (SI) på 15,1 ved måling af stimulering af ørernes lymfeknuder, hvilket klart understøttede stoffets sensibiliserende effekt. Et stimulationsindex på 3 (EC3) anvendes i dag som kriteriet for positiv sensibiliserende effekt for en LLNA-test, der dog anvender dermal eksponering på hudoverfladen og ikke dermal injektion ifm. induktionseksponeringen.

### *Effekter ved gentagen eksponering.*

I et oralt OECD 422 rotteforsøg (kombineret reproduktionsforsøg og subakut studie) fandt man for forældregenerationen et NOAEL og LOAEL på henholdsvis 30 mg/kg lgv /dag og 100 mg/kg lgv/dag mht. til levereffekter. Der sås ingen effekter på udvikling af fosteret og de nyfødte unger selv ved højeste dosis på 300 mg/kg lgv/dag.

I to-års fodringsforsøg med mus fandt man ingen skadelige effekter ved højeste dosis på 62-64 mg/kg IgV/dag.

I to-års fodringsforsøg med rotter fandt man reduceret vægt hos rotter ved højeste dosering på 142 mg/kg IgV/dag, og NOAEL i studiet var 47 mg/kg IgV/dag (REACH-reg. 2024a; Lee et al 2019).

I forsøg til undersøgelse af fosterudvikling hos henholdsvis mus og rotter medførte oral dosering med 1000 mg/kg IgV/dag ingen påvirkning af fosterudviklingen (Lee et al 2019; REACH-reg. 2024a).

#### *Mutagene og carcinogene effekter*

Drometrizol udviste ingen mutagene effekter *in vitro*, i hverken bakteriestammer eller i pattedyrsceller. Pattedyrsceller undersøgt for kromosomafvigelser viste heller ingen effekt (REACH-reg. 2024a).

*In vivo* studier med mus og hamstre medførte ingen mutagene/ genotoksiske effekter ved doseringsniveauer op til 2500 mg/kg IgV, henholdsvis 2000 mg/kg IgV (Lee et al 2019).

I det ovennævnte 2-års fodringsforsøg med mus og rotter i dosisniveauer op til 64 mg/kg IgV/dag, henholdsvis 142 mg/kg IgV/dag, fandt man ingen øgede tumorforekomster i dyrene.

### **Samlet vurdering og beregning af DNEL**

#### *Sensibiliserende effekt.*

Stoffet virker sensibiliserende, men med moderat potens, idet stoffet opfylder CLP-kriterierne til klassificering som Sens 1B H317. Der kræves dog mere nøjagtige/ opdaterede data, fx en LLNA til at vurdere stoffets potens mere præcist.

Der foreligger ikke konkrete kvantitative data, fra hvilken man kan udlede en NESIL-værdi, da data fra den modificerede LLNA-test ikke vurderes tilstrækkelig relevant pga. doseringsmetoden med intradermal injektion og ikke dermal applikation.

#### *Systemiske effekter*

NOAEL på 47 mg/kg IgV/dag fra et kronisk fodringsforsøg med rotter anses for et relevant udgangspunkt til beregning af DNEL-værdi. Da der ikke haves data for oral henholdsvis dermal absorption af stoffet, anvendes den orale NOAEL-værdi direkte til beregning af dermal DNEL:

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

$$\text{DNEL} = 47 \text{ mg/kg IgV/dag} / 4 \times 2,5 \times 10$$

$$\text{DNEL} = 0,47 \text{ mg/kg IgV/dag}$$

hvor

AF1: Er en usikkerhedsfaktor for ekstrapolering fra dyr til mennesker. Faktoren er opdelt i en faktor på 4 der er en størrelsesskaleringsfaktor for rotter, og en faktor på 2,5, der tager hensyn til forskellige virkemåder

AF2: Er en usikkerhedsfaktor der tager hensyn til forskellige grader af følsomhed i befolkningen. Denne sættes som udgangspunkt til 10 for den generelle befolkning.

AF3: Sættes til 1 da udgangspunktet er et kronisk langtidsstudie.

Der skal gøres opmærksom på, at den dermale DNEL værdi er beregnet på baggrund af et oralt forsøg, idet der som følge af mangel på data vedr. graden af hudabsorption og oral absorption ikke kan justeres for en potentielt lavere absorption gennem huden. Var disse data tilgængelige skulle den orale NOAEL værdi have været korrigeret med faktoren "f = oral absorptionsprocent/ dermal oral absorptionsprocent", dvs en faktor typisk større end 1, og DNEL værdien for dermal eksponering ville så blive højere end den her beregnede.

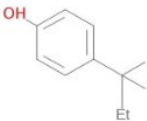
## 6.2 4-tert-amylphenol (CAS 80-46-6)

### 6.2.1 Generelle data

Stoffet er REACH registreret i et tonnagebåndet på 100-1000 tons per år, dvs. datakrav for stoffet mht. dets farlighed ligger på et mellemniveau. Stoffet anvendes som monomer ved industriel produktion af phenolbaserede polymerer. Stoffet har undergået stofvurderingsprocessen under REACH, og det er konkluderet, at stoffet er et SVHC-stof pga. hormonforstyrrende effekter i miljøet. I registreringsdossieret har stoffet følgende klassificering mht. sundhedsskader: *Skin Corr. 1B H314; Skin Sens. 1 H317, Eye Damage 1 H318*.

Nedenfor i TABEL 30 er angivet kemisk identitet og fysisk-kemiske data for stoffet.

TABEL 30. 4-tert-amylphenol (CAS 80-46-6)

ID og fysisk-kemiske data		Kilde
Kemisk navn	p-(1,1-dimethylpropyl)phenol	REACH-reg. 2024b
Kemisk struktur		REACH-reg. 2024b
Kemisk sumformel	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	PubChem
Molekylvægt	164,24 g/mol	PubChem
Smeltepunkt	94,7°C	REACH-reg. 2024b
Kogepunkt	255°C	REACH-reg. 2024b
Vandopløselighed	193 mg/L v. 21°C	REACH-reg. 2024b
Log Pow	3,6 v. 22°C	REACH-reg. 2024b
Damptryk	5 Pa v. 20°C	REACH-reg. 2024b

### 6.2.2 Toksikologiske data

Der er ved litteratursøgning ikke fundet yderligere relevante data vedrørende humantoksikologiske data for stoffet, hvorfor vurderingen alene baseres på data fra REACH-registreringsdossieret af stoffet (REACH reg. 2024b).

#### Akut giftighed

Stoffet har lav akut giftighed og LD50 ligger over klassificeringsgrænsen.

#### Irritative effekter

Stoffet udviste ætsende effekt ved 4 timers eksponering på huden af kaniner, hvilket medførte at stoffet i REACH registreringsdossieret klassificeres *Skin Corr. 1B H314; Skin Sens. 1 H317, Eye Damage 1 H318*.

Tre minutters eksponering på huden af kaniner medførte lettere grad af irritation på huden.

#### Sensibiliserende effekter

I en Buehler-test blev marsvin induceret med en dermal dosis med 50% af stoffet i vaseline og derpå provokeret med 10% i vaseline. Efter provokation reagerede 10 ud af 20 marsvin med positiv allergisk reaktion.

I en LLNA-test blev mus doseret på bagsiden af ørene med stofkoncentrationer på 25, 50 100% i dimethylsulfoxid som vehikel. Ud fra måling af reaktionen (optagelse af radioaktivitet) i

ørenes lymfeknuder (se FIGUR 4) blev følgende stimulationsindex-værdier, SI<sup>15</sup> beregnet: 6,91 (25%-opløsning); 9,66 (50%-opløsning) og 8,19 (100%- opløsning). Stoffet blev vurderet at være et "moderat" sensibiliserende stof.

Disintegrations per minute (DPM) for each of the test substances (n=5 animals per group), with mean and SD					
	DMSO	Hexylcinnamaldehyde	25% PTAP	50% PTAP	100% PTAP
	675.99	4584.96	3344.62	2280.50	1265.70
	551.36	4081.94	2770.56	3232.55	2525.20
	613.92	5164.41	3581.27	6357.37	5007.96
	410.02	5245.38	4408.53	5715.82	7601.05
	227.85	5843.58	3027.46	6360.64	3905.08
Mean	495.83	4984.05	3426.49	4789.38	4061.00
SD	179.35	673.18	629.39	1904.20	2430.30

**FIGUR 4. Værdier for måling af radioaktivt henfald i museørernes lymfeknuder (PTAP: 4-tert-amyphenol) (REACH-reg. 2024b)**

#### *Effekter ved gentagen dosering*

I et 90 dages forsøg med oral dosering af rotter med doseringsniveauerne, 0, 50, 200 og 600 mg/kg IgV/dag fandt man nedsat kropsvægt og irritative effekter i maven hos rotterne ved det højeste dosisniveau, og et systemisk NOAEL blev fastsat til 200 mg/kg IgV/dag. Der blev fundet tegn på irritation af mavesækken selv ved laveste dosis.

I et 90 dages hudeksponeringsforsøg med rotter sås ingen systemiske effekter ved højeste doseringsniveau på 25 mg/kg IgV/dag. Ved 25 mg/kg IgV/dag og ved 10 mg/kg IgV/dag hvor eksponeringen blev foretaget med testkoncentrationer på 4,17 mg/ml henholdsvis 1,67 mg/ml (sv.t. 0,42% henholdsvis 0,17%), sås dosisrelaterede tegn på irritation af huden. Dosering ved 2,5 mg/kg IgV/dag med en testkoncentration på 0,42 mg/ml (sv.t. 0,04%) medførte ingen hudirritation. Denne koncentration blev i REACH-dossieret omregnet til en overfladeeksponering på 20 µg/cm<sup>2</sup>.

Mht. reproduktionstoksiske effekter anvender REACH-dossieret read-across til data fra et oralt to-generationsforsøg med tert-butylphenol udført med rotter. I dette forsøg opnåedes et NOAEL for moderdyrene på 70 mg/kg IgV/dag, idet rotterne ved en dosering på 200 mg/kg IgV/dag havde nedsat kropsvægt. For afkommet fandt man også et NOAEL på 70 mg/kg IgV/dag, idet man ved højere dosering fandt øget dødelighed af afkommet, nedsat kropsvægt og påvirkning af hunrotternes kønsorganer. (Dette studie medførte klassificering med *Repr. 2* i REACH-dossieret for tert-butylphenol men denne klassificering er dog ikke taget med over i registreringsdossieret for p-tert amyphenol).

I forsøg for undersøgelse af fosterudvikling med tert-amyphenol fandt man et NOAEL og LOAEL for moderdyrene på 50 henholdsvis 200 mg/kg IgV/dag. Ud over dosis-relaterede lettere forøgelse af bøjende ribben hos fostrene, fandt man ingen skadelige effekter hos afkommet selv ved højeste dosis på 500 mg/kg IgV/dag.

#### *Mutagene og carcinogene effekter*

Stoffet udviste ingen mutagene effekter i hverken bakteriestammer eller i pattedyreceller. *In vivo* mikrokernetest udviste heller ikke mutagen/ genotoksisk effekt.

<sup>15</sup> SI: antal gange forhøjet målt radioaktivitet målt i lymfeknuderne i eksponerede dyr sammenlignet med kontroldyr (DMSO).



## Samlet vurdering og beregning af DNEL

### Irritation

Stoffet må anses for stærkt irriterende, idet daglig dosering på huden af rotter i en koncentration helt ned til 0,17% har medført tegn på irritation af huden. NOAEL for denne effekt var 0,04% eller 20 µg/cm<sup>2</sup>. Det må dog anses som usikkert, hvorvidt hud effekterne hos rotterne alene skyldtes irriterende effekt, eller om dyrene som følge af hudsensibilisering udviste en allergisk hud effekt.

Ud fra principperne angivet i ECHA (2012) kan DNEL for irritation beregnes.

$$\text{DNEL} = \text{NOAEL} / (\text{AF1} \times \text{AF2} \times \dots \times \text{AFn})$$

$$\text{DNEL} = 20 \text{ µg/cm}^2 / (1 \times 10) = 2 \text{ µg/cm}^2$$

hvor

AF1: Sættes til 1, da irritation ikke anses at være afhængig af metaboliske omsætninger af stoffet.

AF2: Er en usikkerhedsfaktor der tager hensyn til forskellige grader af følsomhed i befolkningen. Denne sættes som udgangspunkt til 10 for den generelle befolkning.

### Sensibilisering

Da data er tilgængelige fra en LLNA-test er det muligt at anvende principperne angivet af Api et al (2020) og videreudviklet af Corea et al. (2023) til at beregne et acceptabelt eksponeringsniveau sv.t. en DNEL-værdi for sensibiliserende stoffer.

Ud fra LLNA-data angivet i REACH dossieret (se FIGUR 4) kan en EC3 værdi (sv.t et SI=3) på henholdsvis 8,5% eller 11,5% beregnes vha lineær ekstrapolation fra SI værdierne for 25% henholdsvis 50% 4-tert-amyphenol ift. SI-værdien i DMSO kontrolgruppen.

Med udgangspunkt i laveste EC3 værdi på 8,5% kan EC3 eksponeringen i en LLNA-test omregnes til µg/cm<sup>2</sup> ved at gange den numeriske %værdi med en omregningsfaktor på 250 (Corea et al. 2023). Dvs en koncentration på 8,5% svarer til en hud eksponering på 2125 µg/cm<sup>2</sup>. Denne værdi anvendes som NESIL-værdi til beregning af DNEL:

Denne værdi kan derpå anvendes til beregning af DNEL-værdien

$$\text{DNEL} = \text{NESIL} / \text{SAF1} \times \text{SAF2} \times \text{SAF3}$$

$$\text{DNEL} = 2125 \text{ µg/cm}^2 / (1 \times 10 \times 3)$$

$$\text{DNEL} = 71 \text{ µg/cm}^2$$

Hvor

SAF1: Interspecies faktor (sættes til 1 ved anvendelse af LLNA EC3 -værdi fra LLNA museforsøg (Corea et al. 2023), da det vurderes at der er stor overensstemmelse mellem EC3 værdien og humane tærskelværdier for sensibilisering.

SAF2: Er en usikkerhedsfaktor der tager hensyn til forskellige grader af følsomhed i befolkningen. Sættes som udgangspunkt til 10 for den generelle befolkning.

SAF3: En værdi på 3 anvendes i tilfælde af langvarig/ gentagen eksponering

Det må bemærkes, at de beregnede DNEL-værdi for sensibiliserende effekt i dette tilfælde er væsentligt højere end den beregnede DNEL-værdi for irritation.

### Systemiske effekter

Med udgangspunkt i et NOAEL på 25 mg/kg lgv/dag fra et 90 dages forsøg med dermal eksponering af rotter kan følgende dermale DNEL beregnes ud fra principperne angivet i ECHA (2012):

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

$$\text{DNEL} = 25 \text{ mg/kg Igv/dag} / 10 \times 10 \times 2 = 0,13 \text{ mg/kg Igv/dag}$$

hvor

AF1: Er en usikkerhedsfaktor for ekstrapolering fra dyr til mennesker. Faktoren på 10 er opdelt i en faktor på 4 der er en størrelsesskaleringsfaktor for rotter, og en faktor på 2,5, der tager hensyn til forskellige virkemåder

AF2: Er en usikkerhedsfaktor der tager hensyn til forskellige grader af følsomhed i befolkningen. Sættes som udgangspunkt til 10 for den generelle befolkning.

AF3: Sættes til 2 for at ekstrapolere fra subkronisk eksponering til kronisk eksponering

Der skal gøres opmærksom på, at den dermale DNEL værdi er beregnet på baggrund af et oralt forsøg, idet der som følge af mangel på data vedr. graden af hudabsorption og oral absorption ikke kan justeres for en potentielt lavere absorption gennem huden. Var disse data tilgængelige skulle den oral NOAEL værdi have været korrigeret med faktoren "f = oral absorptionsprocent/ dermal oral absorptionsprocent", dvs en faktor typisk større end 1, og DNEL værdien for dermal eksponering ville så blive højere end den her beregnede.

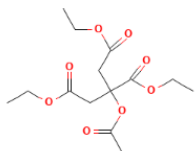
## 6.3 o-Acetyltriethylcitrat (CAS 77-89-4)

### 6.3.1 Generelle data

Stoffet er REACH registreret i et tonnagebånd på 100-1000 tons per år. Stoffet anvendes i bindemidler og overfladebehandlingsmidler som fyldemiddel og som blødgører i plast. Er også anvendt i fingermaling. I registreringsdossieret er stoffet ikke klassificeret for sundhedsfare.

Nedenfor i TABEL 31 er angivet kemisk identitet og fysisk-kemiske data for stoffet.

**TABEL 31. o-acetyltriethylcitrat (CAS 77-89-4)**

ID og fysisk-kemiske data		Kilde
<b>Kemiske navne</b>	Triethyl o-acetylitate; Triethyl 2-acetoxypropane-1,2,3-tricarboxylate	REACH-reg. 2024c
<b>Kemisk struktur</b>		PubChem
<b>Kemisk sumformel</b>	C14H22O8	PubChem
<b>Molekylvægt</b>	318,32 g/mol	PubChem
<b>Smeltepunkt</b>	-45 °C	REACH-reg. 2024c
<b>Kogepunkt</b>	294 °C	REACH-reg. 2024c
<b>Vandopløselighed</b>	0,07 g/L v. 25°C	REACH-reg. 2024c
<b>Log Pow</b>	1,34 v. 25°C	REACH-reg. 2024c
<b>Damptryk</b>	1 Pa v. 20°C	REACH-reg. 2024c

### 6.3.2 Toksikologiske data

Der er ved litteratursøgning ud over REACH-registreringsdossieret af stoffet fundet følgende ekspertvurderinger:

CIR (2002). *Final Report on the Safety Assessment of Acetyl Triethyl Citrate, Acetyl Tributyl Citrate, Acetyl Trihexyl Citrate, and Acetyl Trioctyl Citrate*. *International Journal of Toxicology*, 21(Suppl. 2):1–17.

CIR (2019). *Safety Assessment of Acetyl Trialkyl Citrates as Used in Cosmetics*.

CSTEE (1999). *Opinion on the toxicological characteristics and risks of certain citrates and adipates used as a substitute for phthalates as plasticisers in certain soft PVC products*. *SCIENTIFIC COMMITTEE ON TOXICITY, ECOTOXICITY AND THE ENVIRONMENT*. B2/JCD/csteep/cit28999.D(99)

Ved gennemgang af data anses data i REACH-registreringen for bedst opdaterede og dermed det bedste udgangspunkt for vurderingen.

#### *Kinetik*

Der foreligger ikke data for o-acetyltriethylcitrat men data for o-tributylcitrat angiver fuldstændig og hurtig absorption af dette stof fra mave/tarm og omsætning i kroppen ved hydrolyse af esterbindingerne og udskillelse af metabolitter med urin og gennem afføring.

Der foreligger ikke data på stoffets hudabsorption (CIR 2002, CSTEE 1999).

#### *Akut giftighed*

Oral og dermal eksponering viser meget lav akut toksicitet, hvorfor stoffet ikke er klassificeret for akut giftighed (REACH-reg. 2024c).

#### *Irritative effekter*

Ved hudirritationstest med kaniner blev der ikke fundet tegn på irritation (REACH-reg. 2024c).

Ved øjeneksponering hos kaniner udløste stoffet kun lettere grad af irritation (REACH-reg. 2024c).

#### *Sensibiliserende effekter*

I en GPMT udført med intradermal induktion med en 2,5% testopløsning efterfulgt af dermal induktion med 100% af stoffet samt efter 14 dage dermal provokation med en 50% testopløsning af stoffet udviste 9 ud af 10 forsøgsdyr allergiske reaktioner (REACH-reg. 2024c).

Ud fra denne test vurderer CIR (2002) og CSTEE (1999) at stoffet udviser kraftig sensibiliserende effekt.

I forsøg udført med frivillige forsøgspersoner fandt man ingen hudirritation eller hudsensibiliserende effekter blandt 59 personer eksponeret med lappeprøver med 0,4 ml af teststoffet fordelt på et areal på 400 cm<sup>2</sup>. Induktionseksponering blev foretaget på overarmen, med en varighed på 24 timer og blev udført 3 gange ugentligt i 3 uger, hvorefter der blev foretaget provokationseksponering 2 uger senere. Dette forsøg anføres i REACH-registreringen som det mest relevante studie til vurdering af sensibilisering, hvorfor stoffet ikke er klassificeret for sensibilisering.

#### *Effekter ved gentagen dosering.*

REACH-registreringen angiver et NOAEL på 400 mg/kg IgV/dag ud fra data fra et 28 dages forsøg med oral dosering af mus. Det anføres dog, at der blev fundet forøgede organvægte i nyrer, binyrer og testikler, men at dette ikke medførte histopatologiske ændringer i organerne.

Fra originalreferencen af Xu et al. (2019) fremgår det, at dyrene ved 400 mg/kg IgV/dag udviste aggressiv adfærd, og man mente, at dette kan skyldes at stoffet kan medføre hyperaktivitet i centralnervesystemet, hvilket er set med andre citrater. Desuden fandt man signifikante dosisrelaterede øgninger af testikel-, nyre- og binyrevægt ved de to højeste doser på 40 og 400

mg/kg lgv/dag, hvorfor NOAEL mere retvisende kan sættes til 40 mg/kg lgv/dag eller måske endda til 4 mg/kg lgv/dag, der var laveste dosis.

I et andet studie af Li et al. (2024) blev mus dagligt udsat for stoffet gennem foderet i 12 uger ved doser på 0,1 og 10 µg/kg lgv/dag. Denne dosering medførte øget kropsvægt, øget fedtprocent og forøget triglyceridindhold i leveren. Forfatterne udledte ikke nogen NOAEL fra denne undersøgelse, men påpegede at stoffet sandsynligvis kan forstyrre lipidstofskiftet og metabolismen.

Kim et al (2018) udførte et Hersberger studie mhp. at vurdere mulige androgene effekter af stoffet. Unge kastrerede hanrotter blev gennem 10 dage oralt doseret med 40 og 400 mg/kg lgv/dag. I forhold til kontrolgruppen udviste dosering med stoffet svage, men statistisk signifikante, anti-androgene effekter.

Der foreligger ikke standardundersøgelser mht. reproduktion og fosterudvikling for stoffet (REACH-reg. 2024c).

#### *Mutagene og carcinogene effekter*

Stoffet har ikke udvist mutagene effekter ved *in vitro* testning i bakterier og pattedyreceller. Et *in vivo* forsøg med mus udviste ingen effekt i knoglemarvsceller ved en oral dosering op til 2000 mg/kg lgv/dag (REACH-reg. 2024c)

#### **Samlet vurdering og beregning af DNEL**

##### *Sensibiliserende effekt.*

Stoffet virker sensibiliserende i en GPMT-test, og ud fra responset i denne test opfylder dette CLP-kriterierne for Skin Sens. 1B, dvs et moderat sensibiliserende stof.

De kvantitative data i GPMT-testen vurderes imidlertid ikke at kunne indgå i en kvantitativ vurdering af en NESIL-værdi, da udgangspunktet her ville være en EC3 værdi fra et LLNA-studie.

Tilsvarende vurderes det for usikkert at tage udgangspunkt i det rapporterede humanstudie (et ikke-publiceret studie fra 1978 med frivillige forsøgspersoner), hvor en induktionsdosering med 0,4 ml over et areal på 400 cm<sup>2</sup> (sv.t. ca. 1 mg/cm<sup>2</sup>) ikke medførte fremkaldelse af allergi.

##### *Systemiske effekter*

Der foreligger et meget ringe datagrundlag for fastsættelse af DNEL for systemiske effekter. Et relevant NOAEL vurderes at ligge i intervallet 4-40 mg/kg lgv/dag baseret på et 28 dages musforsøg med oral eksponering. Da der ikke haves data for oral henholdsvis dermal absorption af stoffet, anvendes den orale NOAEL-værdi direkte til beregning af en dermal DNEL-værdi jf. principperne angivet af ECHA (2012):

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

$$\text{DNEL} = 4 - 40 \text{ mg/kg lgv/dag} / (17,5 \times 10 \times 6)$$

$$\text{DNEL} = 3,8 - 38 \text{ µg/ kg lgv/dag}$$

hvor

AF1: Er en usikkerhedsfaktor for ekstrapolering fra dyr til mennesker. Faktoren på 17,5 er opdelt i en faktor på 7 der er en størrelsesskaleringsfaktor for mus, og en faktor på 2,5, der tager hensyn til forskellige virkemåder

AF2: Er en usikkerhedsfaktor der tager hensyn til forskellige grader af følsomhed i befolkningen. Sættes som udgangspunkt til 10 for den generelle befolkning.

AF3: Sættes til 6 for at ekstrapolere fra subakut eksponering til kronisk eksponering

Der skal gøres opmærksom på, at den dermale DNEL værdi er beregnet på baggrund af et oralt forsøg, idet der som følge af mangel på data vedr. graden af hudabsorption og oral absorption ikke kan justeres for en potentielt lavere absorption gennem huden. Var disse data tilgængelige skulle den oral NOAEL værdi have været korrigeret med faktoren "f = oral absorptionsprocent/ dermal oral absorptionsprocent", dvs en faktor typisk større end 1, og DNEL værdien for dermal eksponering ville så blive højere end den her beregnede.

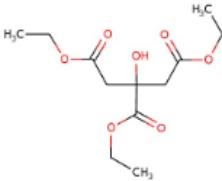
## 6.4 Triethylcitrat (CAS 77-93-0)

### 6.4.1 Generelle data

Stoffet er REACH registreret i et tonnagebåndet på 1000 -10000 tons per år, dvs. der er omfattende datakrav for stoffet mht. dets farlighed. Stoffet anvendes i produkter til overfladebehandling/ forsegling i vaske-rengøringsmidler samt i kosmetik og som fødevarerilsætningsstof. I registreringsdossieret er der ikke anført nogen klassificering for stoffet.

Nedenfor i TABEL 32 er angivet kemisk identitet og fysisk-kemiske data for stoffet.

**TABEL 32. Triethylcitrat (CAS 77-93-0)**

ID og fysisk-kemiske data		Kilde
Kemisk navn	Triethyl citrat	REACH-reg. 2024d
Kemisk struktur		REACH-reg. D
Kemisk sumformel	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	REACH-reg. 2024d
Molekylvægt	276,28 g/mol	PubChem
Smeltepunkt	-40 °C	REACH-reg. 2024d
Kogepunkt	286,8 °C	REACH-reg. 2024d
Vandopløselighed	58,1 g/L v. 20 °C	REACH-reg. 2024d
Log Pow	1,17 v. 40 °C	REACH-reg. 2024d
Damptryk	0,3 Pa v. 25 °C	REACH-reg. 2024d

### 6.4.2 Toksikologiske data

Der er ved litteratursøgning ud over REACH-registreringsdossieret af stoffet fundet følgende relevante referencer:

JECFA (1979). *Safety evaluation of certain food additives. Additives and contaminants. WHO additives series: 14. 485. Triethyl citrate (WHO Food Additives Series 14) (inchem.org)*

JECFA (2000). *Safety evaluation of certain food additives. Additives and contaminants. WHO additives series: 44. 974. Esters containing additional oxygenated functional groups (WHO Food Additives Series 44) (inchem.org)*

CIR (2014). *Safety Assessment of Citric Acid, Inorganic Citrate Salts, and Alkyl Citrate Esters as Used in Cosmetics. International Journal of Toxicology 2014, Vol. 33(Supplement 2) 16S-*

46S. 974. Esters containing additional oxygenated functional groups (WHO Food Additives Series 44) (inchem.org)

For alle referencer gælder at data overvejende er af ældre dato, og rapporteringen af data er for alle kilders vedkommende meget ringe, hvilket gør vurdering af stoffet meget usikker.

*Akut giftighed*

Der foreligger en mængde ældre data mht. stoffet akutte giftighed. Alle de anførte LD50 værdier ligger alle betydeligt over klassificeringsgrænsen for akut giftighed.

*Irritative effekter*

Data vedrørende irritation er generelt gamle og af ringe kvalitet. Både REACH-registreringen og CIR (2014) angiver dog meget ringe grad af irritation af stoffet baseret dels på dyreeksperimentelle data og humane data.

*Sensibiliserende effekter*

I en GPMT-test udført med intradermal induktion med en 2,5% testopløsning efterfulgt af dermal induktion med 100% af stoffet og derpå dermal provokation med en 50% testopløsning af stoffet reagerede 9 ud af 9 marsvin med positive allergiske effekter (CIR (2014) og REACH-reg. 2024d).

CIR (2014) henviser til otte ikke-publicerede humanstudier, hvor induktionseksponering og efterfølgende provokationseksponering med stoffet ikke medførte allergiske reaktioner. Studierne er dog meget dårligt rapporteret, blandt andet er testkoncentrationerne angivet som ukendt i syv af undersøgelseerne.

*Effekter ved gentagen dosering*

JECFA (1979 + 2000) angiver et NOAEL på 4000 mg/kg lgv/dag fra et 2 måneders oralt forsøg med rotter, mens der angives et LOAEL på 285 mg/kg lgv/dag fra et 2 måneders fodringsforsøg med katte, idet der ved denne dosering optrådte svækkelse, ukoordinerede bevægelser og sløvhed.

I REACH-registreringsdossieret angives et NOAEL på 600 mg/kg lgv/dag ud fra et ældre 2 års fodringsforsøg med rotter. Det skal bemærkes, at der kun var angivet at være fire rotter per dosisgruppe i dette studie.

Baseret på read-across til *o*-acetyltributylcitrat angiver REACH-registreringsdossieret et NOAEL på 1000 mg/kg lgv/dag mht. reproduktionstoksiske effekter baseret på et 90 dages reproduktionsstudie med oral dosering af rotter.

*Mutagene og carcinogene effekter*

Mutagentest foretaget med bakterier og gærceller udviste ingen mutagen aktivitet af stoffet.

**Samlet vurdering og beregning af DNEL**

*Sensibilisering*

Stoffet virker sensibiliserende i en GPMT-test, og ud fra responset i denne test opfylder dette CLP-kriterierne for Skin Sens. 1B, dvs et moderat sensibiliserende stof.

De kvantitative data i dette forsøg vurderes ikke at kunne indgå i en kvantitativ vurdering af en NESIL-værdi, da udgangspunktet her ville være en EC3 værdi fra et LLNA-studie.

Tilsvarende vurderes de rapporterede humanstudier ikke egnede til kvantitativ vurdering for fastsættelse af NESIL.

### Systemiske effekter

Data for stoffet vurderes som utilstrækkelige til beregning af DNEL-værdi. JECFA har i deres vurdering af stoffet som fødevarerilsætningsstof angivet en ADI værdi på 0-20 mg/kg IgV/dag, og vurderer stoffet som sikkert at anvende som fødevarerilsætningsstof, idet stoffet forekommer naturligt i kroppen som en del af den metaboliske tricarboxylsyre-cyclus. Der beregnes ingen systemisk DNEL-værdi for dette stof, dels pga. mangel på egnede data og dels da stoffet af JECFA betragtes som havende lav oral toksicitet.

## 6.5 Sammenfatning

Ved gennemgang af de toksikologiske data for de udvalgte stoffer til risikovurdering er følgende DNEL-værdier angivet i TABEL 33 blevet udledt.

**TABEL 33. DNEL-værdier for dermal eksponering for fire udvalgte stoffer**

	DNEL (irritation)	DNEL (sensibilisering)	DNEL (systemisk)
<b>drometrizol</b>	Irritation ikke kritisk effekt	Sensibiliserende, men data ikke egnede til DNEL-beregning *	470 µg/kg IgV/dag
<b>4-tert-amylphenol</b>	2 µg/cm <sup>2</sup>	71 µg/cm <sup>2</sup>	130 µg /kg IgV/dag
<b>o-acetyltriethylcitrat</b>	Irritation ikke kritisk effekt	Sensibiliserende, men data ikke egnede til DNEL-beregning*	3,8 - 38 µg/kg IgV/dag
<b>Triethylcitrat</b>	Irritation ikke kritisk effekt	Sensibiliserende, men data ikke egnede til DNEL-beregning*	Ikke relevant pga. lav toksicitet

\*For at vurdere eksponeringen for disse stoffer anvendes en DST-værdi på 73 µg/cm<sup>2</sup> (se nedenfor)

Som det ses af tabellen har det ikke været muligt at beregne DNEL for sensibiliserende effekt for stofferne *triethylcitrat*, *o-acetyltriethylcitrat* og *drometrizol* v.h.a. QRA2 metoden, hvor udgangspunktet for beregningen er en EC3 værdi fra en LLNA test.

Som angivet i stofvurderingerne ovenfor kan de tre stoffer kan på baggrund af de udførte GPMT tests ifølge CLP-kriterierne klassificeres som Skin Sens. 1B, dvs. som hudsensibiliserende stoffer med moderat potens.

For at kunne skelne mellem høj potente, moderat potente og lav potente hudsensibiliserende stoffer udførte Chilton et al. (2022) statistiske analyser på fordelingen af EC3 værdier fra LLNA tests for en række sensibiliserende stoffer karakteriseret som enten *ikke-reaktive* (79 stoffer), *reaktive* (331 stoffer) og *meget reaktive* (146 stoffer). Grupperingen af stoffernes reaktivitet blev udført v.h.t. et Derek Nexus QSAR program. Chilton et al. (2022) anvendte derpå den nederste 5%-percentilværdi for EC3 værdierne i de tre grupper som en tærskelværdi for sensibiliserende effekt (Dermal Sensitisation Threshold (DST)).

For de ikke-reaktive, reaktive og meget reaktive sensibiliserende stoffer blev DST-værdierne fastsat til henholdsvis 710 µg/cm<sup>2</sup>, 73 µg/cm<sup>2</sup> og 1 µg/cm<sup>2</sup>.

For at perspektivere eksponeringen for triethylcitrat, o-acetyltriethylcitrat og drometrizol, der som moderat sensibiliserende kan anses at tilhøre mellemgruppen af reaktive stoffer, vurderes det derfor relevant at vurdere eksponeringen med en foreslået *DST-værdi på 73 µg/cm<sup>2</sup>*. Denne værdi anvendes i det efterfølgende som en tentativ værdi til risikovurdering af de tre stoffer.

# 7. Risikovurdering

## 7.1 Metode

Til brug ved risikovurderingen foretages først eksponeringsberegninger for stofferne ud fra de opnåede analyseresultater og principperne angivet i afsnit 3.5. Dvs. at man ud fra analyseresultaterne fastsætter eksponeringen per cm<sup>2</sup> hud for at anvende dette mål til at vurdere risikoen for lokale hud effekter: hudirritation og hudsensibilisering.

Dernæst beregnes den samlede overfladeeksponering i µg/kg lgv/dag, da dette eksponeringsmål anvendes til risikovurderingen i forbindelse med at vurdere effekter efter evt. optagelse i kroppen.

Dernæst foretages selve risikovurderingen, hvor eksponeringsværdierne sammenholdes med de tolerable eksponeringsniveauer for stofferne (dvs. DNEL-værdierne, der er blevet beregnet i farevurderingsafsnittet i kapitel 5).

Dette gøres ved at beregne risikokarakteriseringsratioen, RCR jf. ECHA (2016):

$$\text{RCR} = \text{Eksponeringsværdi} / \text{DNEL-værdi}$$

I de tilfælde hvor eksponeringen overstiger DNEL, vil RCR-værdien blive over 1, hvilket indikerer, at der er en potentiel risiko i forhold til eksponeringen.

I de tilfælde hvor eksponeringen er lavere end DNEL, vil RCR-værdien blive under 1, hvilket indikerer, at eksponeringen ikke vil udgøre nogen risiko.

I grænsetilfælde, hvor RCR-værdien ligger lige over eller lige under 1, vil det være nødvendigt at analysere data nærmere m.h.t. usikkerheder ved beregningerne og de forudsætninger, der er foretaget ved eksponeringsvurderingen og ved DNEL-fastsættelsen.

## 7.2 Eksponeringsvurdering

### *Lokal eksponering på huden i kontakt med brillestellet*

TABEL 27 ovenfor angiver analyseresultaterne for afgivet mængde stof pr cm<sup>2</sup> brillestel efter 72 timers migration. Værdierne kan som et worst-case estimat anvendes til at vurdere, hvor meget huden bliver udsat for per cm<sup>2</sup> hud per dag ved at dividere 72 timers-værdien med 18 timer/72 timer, idet det antages, at brillerne bæres op til 18 timer om dagen.

I beregningen antages det således, at brillerne over tid afgiver den samme mængde stof per cm<sup>2</sup> som målt i migrationsanalyserne.

I TABEL 34. Daglig hudeksponering per cm<sup>2</sup> nedenfor er resultaterne fra TABEL 27 derfor justeret med en faktor 0,25 svarende til 18 timer/72 timer

**TABEL 34. Daglig hudeksponering per cm<sup>2</sup>**

Brillestel	Drometrizol	4-tert-amylphenol	o-acetyltriethylcitrat	Triethylcitrat
Brille 4	5,8 µg/cm <sup>2</sup>	-	3,3 µg/cm <sup>2</sup>	0,48 µg/cm <sup>2</sup>
Brille 11	6,0 µg/cm <sup>2</sup>	-	965 µg /cm <sup>2</sup>	11 µg/cm <sup>2</sup>



Brillestel	Drometrizol	4-tert-amylphenol	o-acetyltriethylcitrat	Triethylcitrat
Brille 13	6,8 µg/cm <sup>2</sup>	0,0025 - 0,01 µg/cm <sup>2</sup>	4300 µg/cm <sup>2</sup>	89 µg/cm <sup>2</sup>
Brille 16	-	-	11 µg/cm <sup>2</sup>	0,63 µg/cm <sup>2</sup>
Brille 17	8,0 µg/cm <sup>2</sup>	1,3 µg/cm <sup>2</sup>	1,2 µg/cm <sup>2</sup>	0,10 µg/cm <sup>2</sup>
Brille 18	8,3 µg/cm <sup>2</sup>	0,02 µg/cm <sup>2</sup>	1,2 µg/cm <sup>2</sup>	0,13 µg/cm <sup>2</sup>

#### Samlet eksponering ved kontakt med brillestel

Den samlede eksponering fra et brillestel kan beregnes ud fra den daglige afgivelse af stof per cm<sup>2</sup> brillestel ganget med det areal af brillestellet, der er i kontakt med brugerens hud.

Det er vanskeligt at give en præcis angivelse af, hvor stor kontaktfladen for de enkelte brillestel vil være i forhold til en bruger, da dette i høj grad vil afhænge af, hvor tæt brillestængerne sidder til brugerens hud på tindinger og bag ørerne samt på næseryggen.

Ud fra brillestellenes udformning og brillestængernes bredde vurderes det dog, at der kan foretages estimater svarende til worst-case estimater, idet det som udgangspunkt antages, at brillestængernes yderste 10 cm er i kontakt med huden, samt at kontakten på næseryggen er på ca. 2 x 1 cm<sup>2</sup>.

For brille nr. 4, 11 og 13 er der foretaget opmåling af brillestængernes bredde, og på baggrund heraf kan det samlede areal med hudkontakt beregnes som angivet i TABEL 35. Brillestængerne er ikke lige brede i de 10 cm, der antages at være i kontakt med huden, så der er anvendt den gennemsnitlige bredde af det smalleste og bredeste sted på brillestængen.

**TABEL 35. Brillernes kontaktflade**

Brillestel	Brillestanges kontaktbredde	Brillestængernes kontaktlængde	Kontaktflade brillestænger	Kontaktflade næseryg	Samlet kontaktflade
Brille 4*	0,43 cm	2 x 8 cm	6,9 cm <sup>2</sup>	2 cm <sup>2</sup>	8,9 cm <sup>2</sup>
Brille 11	0,51 cm	2 x 10 cm	10,2 cm <sup>2</sup>	2 cm <sup>2</sup>	12,2 cm <sup>2</sup>
Brille 13	0,35 cm	2 x 10 cm	7,0 cm <sup>2</sup>	2 cm <sup>2</sup>	9,0 cm <sup>2</sup>

\*børnebrille

For de øvrige brillestel tages et gennemsnit af disse worst-case betragtninger, således at kontaktfladen for de øvrige briller antages til 10,6 cm<sup>2</sup> ved eksponeringsberegningerne.

Den samlede eksponering (stof der afgives på brugerens hud) angivet i µg/kg lgv/dag per dag kan derpå beregnes ud fra følgende udtryk:

Samlet eksponering (µmg/kg lgv/dag) = samlet kontaktflade (cm<sup>2</sup>) x daglig afgivelse per cm<sup>2</sup> (µg/cm<sup>2</sup>/dag) / 60 kg

ECHA (2016a) anvender en legemsvægt på 60 kg for kvinder i forbindelse med risikovurderinger. For brille 4, der er en børnebrille, blev det af projektgruppen ud fra brillens udseende og dimensioner vurderet, at målgruppen kunne være 10-12-årige piger. Baseret på vækstkurven for danske piger anvendes en legemsvægt på 35 kg for denne målgruppe.

I TABEL 36 nedenfor er værdierne fra TABEL 34 (daglig afgivelse per cm<sup>2</sup>) og TABEL 35 (samlet areal med hudkontakt) anvendt til beregning af den daglige stofmængde per kg legemsvægt, der afsættes på brugernes hud på kontaktstederne.

**TABEL 36. Beregnet samlet hudeksponering ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Igv/dag)**

Brillestel	Samlet kontaktflade	Drometrizol $\mu\text{g}/\text{kg}$ Igv/dag	4-tert-amylphenol $\mu\text{g}/\text{kg}$ Igv/dag	o-acetyltriethylcitrat $\mu\text{g}/\text{kg}$ Igv/dag	Triethylcitrat $\mu\text{g}/\text{kg}$ Igv/dag
Brille 4	8,9 $\text{cm}^2$	1,5	-	0,84	0,12
Brille 11	12,2 $\text{cm}^2$	1,2	-	196	0,40
Brille 13	9,0 $\text{cm}^2$	1,0	0,0015	645	13
Brille 16	10,6 $\text{cm}^2$	-	-	1,9	0,11
Brille 17	10,6 $\text{cm}^2$	1,4	0,23	0,21	0,018
Brille 18	10,6 $\text{cm}^2$	1,5	0,0035	0,21	0,023

### 7.3 Risikovurdering

I den følgende risikovurdering beregnes RCR-værdier ud fra formlen:

$$\text{RCR} = \text{Eksponeringsværdi} / \text{DNEL-værdi}$$

Ved beregning af RCR-værdier for systemiske effekter antages – som en worst-case betragtning - at absorptionen af hudeksponeringen er lige så høj som den orale absorption, der har fundet sted i dyreforsøgene ifm. udpegnings af kritisk NOAEL-værdi og beregning af DNEL-værdi. Dvs. der korrigeres ikke i beregningerne for, at absorptionen typisk vil være lavere gennem huden end gennem oralt indtag.

#### 7.3.1 Risikovurdering af de enkelte brillestel

##### Brillestel 4

Nedenfor i TABEL 37 er der beregnet RCR-værdier for de kvantitative fund af triethylcitrat, o-acetyltriethylcitrat og drometrizol.

**TABEL 37. Brillestel 4, risikovurdering**

Lokale effekter			
Stof	Eksponering $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	DNEL $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	RCR
4-tert-amylphenol	-	2 irr	-
	-	71 sens	-
Triethylcitrat	0,48	73*	0,006
o-acetyltriethylcitrat	3,3	73*	0,05
Drometrizol	5,8	73*	0,08
Systemiske effekter			
Stof	Eksponering $\mu\text{g}/\text{kg}$ Igv/ dag	DNEL $\mu\text{g}/\text{kg}$ Igv/ dag	RCR
4-tert-amylphenol	-	130	-
Triethylcitrat	0,12	-	-
o-acetyltriethylcitrat	0,84	3,8-38	0,02-0,2
Drometrizol	1,5	470	0,003

\*generel tærskelværdi for moderat sensibiliserende stoffer (Chilton et al. 2022)

Tabellen angiver meget lave RCR-værdier, og migrationen af de tre stoffer vurderes ikke at udgøre nogen risiko for skadelige effekter.

Migrationsvæsken udgjorde en svag lyserød væske fra ukendte farvestoffer, hvorfor risiko ifm. farvestoffer ikke kan vurderes nærmere.

### Brillestel 11

Nedenfor i TABEL 38 er der beregnet RCR-værdier for de kvantitative fund af triethylcitrat, o-acetyltriethylcitrat og drometrisol.

**TABEL 38. Brillestel 11, risikovurdering**

Lokale effekter			
Stof	Eksposering µg/cm <sup>2</sup>	DNEL µg/cm <sup>2</sup>	RCR
4-tert-amylphenol	-	2 irr	-
	-	71 sens	-
Triethylcitrat	11	73*	0,15
o-acetyltriethylcitrat	965	73*	13
Drometrisol	6,0	73*	0,08
Systemiske effekter			
Stof	Eksposering µg/ kg lgv/ dag	DNEL µg/ kg lgv/ dag	RCR
4-tert-amylphenol	-	130	-
Triethylcitrat	0,40	-	-
o-acetyltriethylcitrat	196	3,8-38	5,2-52
Drometrisol	1,2	470	0,003

\*generel tærskelværdi for moderat sensibiliserende stoffer (Chilton et al. 2022)

For brillestel 11 overstiger eksposering med o-acetyltriethylcitrat langt de øvrige stoffer, og RCR-værdierne for dette stof m.h.t. sensibiliserende effekt og systemiske langtidseffekter angiver risiko ved migration med dette stof.

Eksposeringsniveauerne og de lave RCR-værdier for triethylcitrat og drometrisol giver ikke anledning til sundhedsmæssige bekymringer for migration af disse stoffer.

Migrationsvæsken, der udgjorde en mørkeblå væske, viste i screeningsanalysen indhold af Solvent Orange 60 og Solvent Red 179. For begge af disse farvestoffer er der set hudallergi ifm. anvendelse i brillestel, hvorfor der kan være en potentiel sensibiliseringsrisiko pga. migration af disse to stoffer.

### Brillestel 13

Nedenfor i TABEL 39 er der beregnet RCR-værdier for de kvantitative fund af 4-tert-amylphenol, triethylcitrat, o-acetyltriethylcitrat og drometrisol.

**TABEL 39. Brillestel 13, risikovurdering**

Lokale effekter			
Stof	Eksposering µg/cm <sup>2</sup>	DNEL µg/cm <sup>2</sup>	RCR
4-tert-amylphenol	-	2 irr	0,005
	0,01	71 sens	0,0001
Triethylcitrat	89	73*	1,2
o-acetyltriethylcitrat	4300	73*	58

Lokale effekter			
Drometrizol	6,8	73*	0,09
Systemiske effekter			
Stof	Eksposering µg/ kg IgV/ dag	DNEL µg/ kg IgV/ dag	RCR
4-tert-amylphenol	0,0015	130	0,00001
Triethylcitrat	13	-	-
o-acetyltriethylcitrat	645	3,8-38	17-170
Drometrizol	1,0	470	0,002

\*generel tærskelværdi for moderat sensibiliserende stoffer (Chilton et al. 2022)

For brillestel 13 overstiger eksponering med o-acetyltriethylcitrat langt de øvrige stoffer og RCR-værdierne for dette stof m.h.t. sensibiliserende effekt og systemiske langtidseffekter angiver risiko ved migration med dette stof. For triethylcitrat ses en RCR-værdi på 1,2, dvs. en lille overskridelse af DST-værdien, mens der ikke vurderes at være risiko for langtidseffekter fra dette stof.

Eksposeringsniveauerne og de meget lave RCR-værdier for 4-tert-amylphenol og drometrizol giver ikke anledning til sundhedsmæssige bekymringer ved migration af disse stoffer.

Migrationsvæsken udgjorde en farveløs væske, hvorfor risiko ifm. farvestoffer ikke er relevant.

#### Brillestel 16

Nedenfor i TABEL 40 er der beregnet RCR-værdier for de kvantitative fund af triethylcitrat og o-acetyltriethylcitrat.

**TABEL 40. Brillestel 16, risikovurdering**

Lokale effekter			
Stof	Eksposering µg/cm <sup>2</sup>	DNEL µg/cm <sup>2</sup>	RCR
4-tert-amylphenol	-	2 irr 71 sens	- -
Triethylcitrat	0,63	73*	0,009
o-acetyltriethylcitrat	11	73*	0,15
Drometrizol	-	73*	-
Systemiske effekter			
Stof	Eksposering µg/ kg IgV/ dag	DNEL µg/ kg IgV/ dag	RCR
4-tert-amylphenol	-	130	-
Triethylcitrat	0,11	-	-
o-acetyltriethylcitrat	1,9	3,8-38	0,05-0,50
Drometrizol	-	470	-

\*generel tærskelværdi for moderat sensibiliserende stoffer (Chilton et al. 2022)

For brillestel 16 ses højeste eksponering med o-acetyltriethylcitrat i forhold til triethylcitrat. RCR-værdierne for begge stoffer ligger dog under 1, og der vurderes ikke at være nogen risiko ved den fundne migration af disse stoffer.

Migrationsvæsken udgjorde en kraftig brun/orange væske, der i screeningsanalysen viste indhold af Solvent Orange 60. For dette farvestof er der set hudallergi ifm. anvendelse i brillestel, hvorfor der kan være en potentiel sensibiliseringsrisiko pga. migration af stoffet.

### Brillestel 17

Nedenfor i TABEL 41 er der beregnet RCR-værdier for de kvantitative fund af 4-tert-amylphenol; triethylcitrat, o-acetyltriethylcitrat og drometrisol.

**TABEL 41. Brillestel 17, risikovurdering**

Lokale effekter			
Stof	Eksposering µg/cm <sup>2</sup>	DNEL µg/cm <sup>2</sup>	RCR
4-tert-amylphenol	1,3	2 irr	0,65
	1,3	71 sens	0,018
Triethylcitrat	0,10	73*	0,001
o-acetyltriethylcitrat	1,2	73*	0,02
Drometrisol	8,0	73*	0,11
Systemiske effekter			
Stof	Eksposering µg/ kg lgv/ dag	DNEL µg/ kg lgv/ dag	RCR
4-tert-amylphenol	0,23	130	0,002
Triethylcitrat	0,018	-	-
o-acetyltriethylcitrat	0,21	3,8-38	0,06 – 0,006
Drometrisol	1,4	470	0,003

\*generel tærskelværdi for moderat sensibiliserende stoffer (Chilton et al. 2022)

For brillestel 17 ses at den højeste RCR-værdi på 0,65 opnås for eksponeringen med 4-tert-amylphenol m.h.t. irriterende effekt. Alle øvrige RCR-værdier ligger betydeligt under 1, og samlet set vurderes der ikke at være risiko ved den fundne migration af de fire stoffer.

Migrationsvæsken udgjorde en svag lyserød væske, der ved screeningsanalysen viste indhold af CI Solvent Yellow 1. Stoffet er klassificeret som kræftfremkaldende, men da der savnes kvantitative data, er det ikke muligt at vurdere en potentiel kræftirisiko.

### Brillestel 18

Nedenfor i TABEL 42 er der beregnet RCR-værdier for de kvantitative fund af 4-tert-amylphenol; triethylcitrat, o-acetyltriethylcitrat og drometrisol.

**TABEL 42. Brillestel 18, risikovurdering**

Lokale effekter			
Stof	Eksposering µg/cm <sup>2</sup>	DNEL µg/cm <sup>2</sup>	RCR
4-tert-amylphenol		2 irr	0,01
	0,02	71 sens	0,0003
Triethylcitrat	0,13	73*	0,002
o-acetyltriethylcitrat	1,2	73*	0,02
Drometrisol	8,3	73*	0,11

Systemiske effekter			
Stof	Eksposering µg/ kg lgv/ dag	DNEL µg/ kg lgv/ dag	RCR
4-tert-amylphenol	0,0035	130	0,00003
Triethylcitrat	0,023	-	-
o-acetyltriethylcitrat	0,21	3,8-38	0,006- 0,06
Drometrizol	1,5	470	0,003

\*generel tærskelværdi for moderat sensibiliserende stoffer (Chilton et al. 2022)

For brillestel 18 giver de lave eksponeringsniveauer for de fire stoffer og de opnåede lave RCR-værdier ingen anledning til sundhedsmæssige bekymringer hverken for lokale eller systemiske effekter.

Migrationsvæsken, der udgjorde en rød væske, viste i screeningsanalysen indhold af Disperse Orange 3 og Disperse Red 1. For begge disse farvestoffer er der set hudallergi ifm. anvendelse i brillestel, hvorfor der kan være en potentiel sensibiliseringsrisiko pga. migration af disse to stoffer.

## 7.4 Usikkerheder i vurderingerne

Ovenstående risikovurderinger er behæftet med forskellige grader af usikkerheder, og diskussion af disse anses specielt relevant at diskutere, i de tilfælde hvor RCR-værdierne er over 1, eller RCR-værdierne er tæt på 1. I de mange tilfælde hvor RCR-værdierne ligger langt under 1, vurderes usikkerhederne mindre afgørende for risikovurderingens udfald. Usikkerhederne i risikovurderingerne kan dels henføres til usikkerheder i eksponeringsvurderingerne og dels til usikkerheder i farevurderingerne.

### Usikkerheder, eksponering

Eksposeringen er vurderet ud fra en enkelt migrationstest, dvs. et testdesign der simulerer migrationen inden for de første 72 timers brug af brillestellet. Det er derfor uvist om migrationen vil forekomme i samme udstrækning ved længere tids brug. Man kan således forestille sig, at migrationen vil aftage lige så snart stofferne i det alleryderste lag af brillestellet er blevet afgivet. Dvs. at den daglige eksponering over længere tid vil aftage. Det vurderes derfor, at eksponeringsvurderingen i forhold til langtidseksponering er overestimeret. Et mere præcist mål for langtidseksponering vil derfor kunne opnås ved at udføre gentagne migrationsanalyser over en længere tidsperiode. Dette vil specielt være relevant for brillestel 11 og 13, hvor der er fundet risiko i forbindelse med langtidseksponering med o-acetyltriethylcitrat.

Samtidig er der også usikkerheder ved beregning af det samlede hudkontaktareal for brillestelene. Da usikkerhederne vedrører overflademålinger af de konkrete brillestel, vurderes usikkerhederne dog at være forholdsvist begrænsede og ikke afgørende for risikovurderingen. Det anses som worst-case, at det antages at et brillestangsstykke på 10 cm er i kontakt med huden på hver side af hovedet.

Usikkerhederne m.h.t. brugernes kropsvægt og beregning af dosis pr kg legemsvægt vurderes også at være forholdsvist begrænset og uden afgørende betydning.

Eksposeringsestimerne angivet i µg/cm<sup>2</sup> til vurdering af lokale effekter anses for mere valide i forhold til kortere tids eksponering, hvilket betyder at vurderingen af lokale effekter (irritation og sensibilisering) anses for mindre usikker.

### Usikkerheder, farevurdering

For de brillestel, hvor der er identificeret en risiko, er det *o*-acetyltriethylcitrat og triethylcitrat der udgør de kritiske stoffer, hvorfor det er relevant at vurdere usikkerheder ifm. farevurderingen af disse stoffer.

Data for vurdering af stoffernes sensibiliserende effekt er tvetydige, idet ældre GPMT test angiver sensibiliserende effekt, mens human data angiver det modsatte. Her vil testning jf. de nyere retningslinjer for testning for hudsensibilisering kunne afklare, hvorvidt stofferne kan konkluderes som hudsensibiliserende og med hvilken potens.

Endelig antyder nyere data for *o*-acetyltriethylcitrat, at 28 dages oral dosering med 4 og 40 mg/kg lgv/dag medfører signifikante vægtøgninger af nyrer, binyrer og testikler hos mus, hvor betydningen af dette ikke er nærmere afklaret. Yderligere har stoffet i en Hersberger test medført anti-androgene effekter. Dette datagrundlag for beregning af en DNEL-værdi for langtids-eksponering vurderes som præliminært og usikkert.

En yderligere usikkerhed er at anvende en oral DNEL-værdi for hudeksponering, idet der ikke findes data der kan korrigere for en lavere grad af biotilgængelighed af stoffet ved hudkontakt sammenlignet med oral dosering. Der er således antaget samme optag af stofferne gennem huden, som det optag der er foregået fra mave-tarmsystemet i dyreforsøget, hvilket må antages at være en overestimering af i forhold til optaget ved hudkontakt.

### Risikovurdering, usikkerheder

M.h.t. risiko for hudsensibilisering forbundet med eksponeringen for *o*-acetyltriethylcitrat er dette opnået ud fra vurdering af eksponering i forhold til en generel DST-værdi for moderat potente hudsensibiliserende stoffer, hvilket har medført høje RCR-værdier (RCR = 13 for brillestel 11 og RCR = 54 for brillestel 13). På den baggrund, og da grænsen for sensibiliserende effekter er meget svær at fastsætte, vurderes migrationen af *o*-acetyltriethylcitrat fra disse to brillestel at udgøre en risiko for sensibilisering.

Tilsvarende er der fundet høje RCR-værdier for langtids-eksponering for *o*-acetyltriethylcitrat fra brillestel 11 og 13. Her vurderes usikkerhederne fra eksponeringsvurderingen over længere tid og DNEL udledningen for stoffet for omfattende til at foretage en konklusion i risikovurderingen.

## 7.5 Samlet overblik og diskussion

TABEL 43 nedenfor angiver et samlet overblik over risikovurderingen af de seks testede brillestel. Det skal gøres opmærksom på, at risikovurderingen alene baserer sig på migrationen af de fire fokusstoffer *4-tert*-*amylphenol*, *o*-*acetyltriethylcitrat*, *triethylcitrat* og *drometrizol* samt for farvestofferne fundet i TLC-ekstrakterne ved screeningsanalyserne. Desuden skal det bemærkes, at farvestofferne angivet i tabellen alene er identificeret i ekstrakter fra brillerne ved de udførte TLC-screeninger og er således *ikke* forsøgt identificeret i migrationsvæsken. At migrationsvæsken er farvet, kan skyldes et af farvestofferne identificeret ved TLC-screeningen, men der kan også være tale om andre farvestoffer, da migrationsvæsken *ikke* er TLC-screenet.

TABEL 43. Overblik over risikovurdering af de seks analyserede brillestel

Risikovurdering for migration af <i>4-tert</i> - <i>amylphenol</i> <i>o</i> - <i>acetyltriethylcitrat</i> <i>triethylcitrat</i> <i>drometrizol</i>			Risikovurdering for kvalitative fund i TLC-ekstrakt af <i>Solvent Orange 60</i> ; <i>Solvent Red 179</i> ; <i>CI Solvent Yellow 1</i> ; <i>Disperse Orange 3</i> ; <i>Disperse Red 1</i>
Lokale effekter	Systemiske effekter	Kritisk indholdsstof	Farvestof i TLC-ekstrakt Potentiel risiko

	Risikovurdering for migration af 4-tert-amyphenol o-acetyltriethylcitrat triethylcitrat drometrizol			Risikovurdering for kvalitative fund i TLC-ekstrakt af Solvent Orange 60; Solvent Red 179; CI Solvent Yellow 1; Disperse Orange 3; Disperse Red 1
<b>Brillestel 4</b>	Ingen risiko	Ingen risiko	-	Svag lyserød migrationsvæske. Ingen fund af de ovenstående farvestoffer.
<b>Brillestel 11</b>	Mulig risiko, allergi	Mulig risiko*	acetyltriethylcitrat	Mørkeblå migrationsvæske. Solvent Orange 60 og Solvent Red 179. For begge er der observeret hudallergi ifm. anvendelse i brillestel. Mulig allergirisiko.
<b>Brillestel 13</b>	Mulig risiko, allergi	Mulig risiko*	acetyltriethylcitrat (triethylcitrat)	Farveløs migrationsvæske. Ingen fund af de ovenstående farvestoffer.
<b>Brillestel 16</b>	Ingen risiko	Ingen risiko	-	Kraftig brun/orange migrationsvæske. Solvent Orange 60 for hvilket der er set hudallergi ifm. anvendelse i brillestel. Mulig allergirisiko.
<b>Brillestel 17</b>	Ingen risiko	Ingen risiko	-	Svag lyserrød migrationsvæske. CI Solvent Yellow 1. Stoffet har en EU harmoniseret klassificering med Carc 1B H350. Ukendt risiko.
<b>Brillestel 18</b>	Ingen risiko	Ingen risiko	-	Rød migrationsvæske. Disperse Orange 3 og Disperse Red 1. For begge stoffer er der set hudallergi ifm. anvendelse i brillestel. Mulig allergirisiko.

\*: angiver at den beregnede risiko er behæftet med stor usikkerhed

Både o-acetyltriethylcitrat og triethylcitrat (muligvis nedbrydningsprodukt fra plastblødgøreren o-acetyltriethylcitrat) migrerer i så store mængder fra brillestel nr. 11 (kun o-acetyltriethylcitrat) og brillestel nr. 13 (begge stoffer), at der vurderes at være en mulig risiko for allergiske reaktioner overfor disse stoffer i fra begge brillestel. M.h.t. for risiko for systemiske effekter fra disse brillestel vurderes dokumentationen for meget svag pga af store usikkerheder i vurderingen.

Migrationsvæsken blev synligt farvet efter brillestel nr. 4, 11, 16, 17 og 18 havde stået tre døgn i migrationsvæsken (ethanol og vand) ved 37 °C. Dette viser, at nogle af farvestofferne kan migrere ud af brillestængerne. Der er dog ikke i dette projekt undersøgt, hvilke farvestoffer, der er migrerer ud i migrationsvæsken, men for brillestel nr. 11, 16, 17 og 18 blev der ved screeningsanalyserne observeret forskellige allergifremkaldende farvestoffer i TLC-ekstraktet (hvor der blev anvendt forskellige organiske opløsningsmidler til opløsning af de forskellige materialer). Af denne årsag er der derfor en mulig allergirisiko fra allergifremkaldende farvestoffer, men dette blev ikke undersøgt nærmere, da andre allergifremkaldende stoffer blev prioriteret i projektet.

Det skal bemærkes, at der var flere andre stoffer, der blev identificeret ved screeningsanalyserne, som ikke er blevet undersøgt nærmere i dette projekt. Der blev bl.a. identificeret ftalater blandt de mest betydende toppe i stort set alle brillestel (på nær brille nr. 15). Flere forskellige ftalater blev identificeret, men DEP blev identificeret i flest brillestel og i mængder på 10 % eller mere. Fælles for de identificerede ftalater er dog, at de ikke har en bekymrende klassificering og derfor ikke blev udvalgt til efterfølgende migrationsanalyser og risikovurdering.



Derudover blev der identificeret antioxidant BHT, der er mistænkt for at være hormonforstyrrende, i fem af de 19 brillestel, men stoffet blev identificeret i meget lave niveauer og blev derfor heller ikke prioriteret ift. migrationsanalyser og risikovurdering.

Endelig skal det bemærkes, at det ikke var alle stoffer, der kunne identificeres ved gennemgang af kromatogrammerne fra GC-MS-screeningen. Der var en del større toppe, som så ud til at være forskellige antioxidanter eller UV-stabilisatorer, eller andet. Flere brillestel af samme materiale indeholder bl.a. grupper af tilsætningsstoffer, der ikke kunne identificeres, men som går igen i prøverne.

Det er således ikke alle relevante stoffer i brillematerialerne, der er gennemgået i dette projekt, men der har været udvalgt og prioriteret de allergifremkaldende stoffer, der ifølge screeningen så ud til at forekomme i de højeste koncentrationer.

# Referencer

- Ahrensboell-Friis, U., Simonsen, A. B., Dahlin, J., Isaksson, M., Zachariae, C., & Johansen, J. D. (2022). Allergic contact dermatitis from dyes used in the temple of spectacles. *Contact Dermatitis*, 86(1), 25-28.
- Andersen, K. E., Vestergaard, M. E., & Christensen, L. P. (2014). Triethylene glycol bis (2-ethylhexanoate)—a new contact allergen identified in a spectacle frame. *Contact Dermatitis*, 70(2), 112-116.
- Api et al. (2008). Implementation of the dermal sensitization Quantitative Risk Assessment (QRA) for fragrance ingredients. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 52 (2008) 53–61.
- Api et al. (2020). Updating exposure assessment for skin sensitization quantitative risk assessment for fragrance materials. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 118 (2020) 104805
- Batchelor, R. J., & Wilkinson, S. M. (2006). Contact allergy to disperse dyes in plastic spectacle frames. *Contact dermatitis*, 54(1), 66-67.
- Chilton et al. (2022). Updating the Dermal Sensitisation Thresholds using an expanded dataset and an *in silico* expert system. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 133 (2022) 105200. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2022.105200>
- CIR (2002). Final Report on the Safety Assessment of Acetyl Triethyl Citrate, Acetyl Tributyl Citrate, Acetyl Trihexyl Citrate, and Acetyl Trioctyl Citrate. *International Journal of Toxicology*, 21(Suppl. 2):1–17.
- CIR (2008). Amended Final Report of the Safety Assessment of Drometrizole as used in Cosmetics. *International Journal of Toxicology*, 27(Suppl. 1):63–75. [Amended Final Report of the Safety Assessment of Drometrizole as used in Cosmetics1 \(sagepub.com\)](#)
- CIR 2019). Safety Assessment of Acetyl Trialkyl Citrates as Used in Cosmetics.
- CIR (2014). Safety Assessment of Citric Acid, Inorganic Citrate Salts, and Alkyl Citrate Esters as Used in Cosmetics. *International Journal of Toxicology* 2014, Vol. 33(Supplement 2) 16S-46S. [974. Esters containing additional oxygenated functional groups \(WHO Food Additives Series 44\) \(inchem.org\)](#)
- Connolly, M. C., Kirby, B., Bhushan, M., O'Driscoll, J. B., & Beck, M. H. (2001). Occupational allergic contact dermatitis from methylchloroisothiazolinone and methylisothiazolinone (MCI/MI) in a silicone-emulsion lock lubricant. *Contact dermatitis*, 44(4), 246-263.
- Corea et al. (2023). Assessing the risk of induction of skin sensitization to plant protection products: A quantitative approach. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 141 (2023) 105408.
- Crépy, M. N., Bensefa-Colas, L., Krief, P., Langlois, E., Guillemot, M., & Choudat, D. (2011). Facial leucoderma following eczema: a new case induced by spectacle frames. *Contact dermatitis*, 65(4), 243-245.

CSTEE (1999). Opinion on the toxicological characteristics and risks of certain citrates and adipates used as a substitute for phthalates as plasticisers in certain soft PVC products. SCIENTIFIC COMMITTEE ON TOXICITY, ECOTOXICITY AND THE ENVIRONMENT. B2/JCD/csteeop/cit28999.D(99)

DS/EN ISO 10993-1:2020. Biologisk vurdering af medicinsk udstyr – Del 1: Evaluering og prøvning inden for rammerne af en risikostyringsproces

DS/EN ISO 10993-18:2020. Biologisk vurdering af medicinsk udstyr – Del 18: Kemisk karakterisering af materialer til medicinsk udstyr inden for rammerne af en risikostyringsproces

DS/ISO 10993-17:2023. Biologisk vurdering af medicinsk udstyr – Del 17: Toksikologisk risikovurdering af bestanddele i medicinsk udstyr.

ECHA (2012). Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.8: Characterisation of dose [concentration]-response for human health. [COVER PAGE \(europa.eu\)](#)

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

ECHA (2016b). Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment Part E: Risk Characterisation. Version 3.0.

ECHA, (2019). Annex XV Restriction Report. Proposal for a restriction. Substance name(s): skin sensitizing substances. Version number: 1.2. Date: 14 June 2019. Available at: <https://echa.europa.eu/documents/10162/22a89de7-0d13-8edc-f0f9-05f37dcdac2>

ECHA (2021). Assessment of regulatory needs Authority: ECHA Date: 19/11/2021 Group Name: Substances containing 4-tert-butylphenol. Link: [ecc8d88f-48eb-3d1c-b3b1-e12edd448f9a \(europa.eu\)](https://echa.europa.eu/documents/10162/22a89de7-0d13-8edc-f0f9-05f37dcdac2/e12edd448f9a)

El-Houri, R. B., Christensen, L. P., Persson, C., Bruze, M., & Andersen, K. E. (2016). Methylisothiazolinone in a designer spectacle frame—a surprising finding. *Contact Dermatitis*, 75(5), 310-312.

Fleischer, R. L., Meyer, N. R., Hadley, S. A., MacDonald, J., & Cavallo, A. (2001). Personal radon dosimetry from eyeglass lenses. *Radiation protection dosimetry*, 97(3), 251-258.

Hadley, S. A., Meyer, N. R., Fleischer, R. L., & Cavallo, A. (2000). Eyeglass lenses for personal radon dosimetry. *Health physics*, 79(3), 242-250.

Health Canada (2021). Draft Screening Assessment Benzotriazoles and Benzothiazoles Group. Microsoft Word - 20210302-DSAR Benzotriazoles and benzothiazole-EN-published.docx (canada.ca)

Herkert, N. J., Kassotis, C. D., Zhang, S., Han, Y., Pulikkal, V. F., Sun, M., ... & Stapleton, H. M. (2022). Characterization of per- and polyfluorinated alkyl substances present in commercial anti-fog products and their in vitro adipogenic activity. *Environmental Science & Technology*, 56(2), 1162-1173.

Ikarashi et al. (1994). Contact sensitivity of and cross-sensitivity between 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole (Tinuvin@ P) and 2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-Schlorobenzotriazole (Tinuvin@326) evaluated by lymph node cell proliferation and ear swelling response in mice. *Toxicology Letters* 71 (1994) 151-159

ISO 10993-18 (2020). EN ISO 10993-18:2020 Biological evaluation of medical devices, Part 18: Chemical characterization of medical device materials within a risk management process

JECFA (1979). Safety evaluation of certain food additives. Additives and contaminants. WHO additives series: 14. [485. Triethyl citrate \(WHO Food Additives Series 14\) \(inchem.org\)](#)

JECFA (2000). Safety evaluation of certain food additives. Additives and contaminants. WHO additives series: 44. [974. Esters containing additional oxygenated functional groups \(WHO Food Additives Series 44\) \(inchem.org\)](#)

Kim, I. S., Yoo, K. H., Kim, M. N., Hong, H. K., Choi, Y. S., Jo, Y. C., ... & Lee, J. S. (2013). The fine scratches of the spectacle frames and the allergic contact dermatitis. *Annals of dermatology*, 25(2), 152-155.

Kim et al. (2018). Hershberger Assays for Di-2-ethylhexyl Phthalate and Its Substitute Candidates. *Dev. Reprod.* Vol. 22, No. 1, 19-27. DOI: <https://doi.org/10.12717/DR.2018.22.1.019>

Lee et al. (2019). Risk Assessment of Drometrizole, a Cosmetic Ingredient used as an Ultraviolet Light Absorber. *Toxicol. Res.* Vol. 35, No. 2, pp. 119-129 (2019). <https://doi.org/10.5487/TR.2019.35.2.119>

Li et al. (2024). Plasticizer acetyl triethyl citrate (ATEC) induces lipogenesis and obesity. *Toxicology and Applied Pharmacology* 482 (2024) 116788

Magnano, G. C., Marussi, G., Adami, G., Crosera, M., & Filon, F. L. (2022). Assessment of dermal absorption of beryllium and copper contained in temple tips of eyeglasses. *Toxicology Letters*, 361, 64-71.

Nakada, T., & Maibach, H. I. (1998). Eyeglass allergic contact dermatitis. *Contact dermatitis*, 39(1), 1-3.

Navarro-Triviño, F. J., & Ruiz-Villaverde, R. (2020). Allergic contact dermatitis to eyeglass frame nose piece caused by tetraethylthiuram disulphide and resorcinol monobenzoate. *International Journal of Dermatology*, 60(4), e156-e158.

REACH-reg. 2024a. Drometrizol. [Registration Dossier - ECHA \(europa.eu\)](#). Tilgået juni 2024

REACH-reg. 2024b. *p*-(1,1-dimethylpropyl)phenol. [Registration Dossier - ECHA \(europa.eu\)](#). Tilgået juni 2024.

REACH-reg. 2024c. Triethyl O-acetylcitrate. [Registration Dossier - ECHA \(europa.eu\)](#). Tilgået juni 2024.

REACH-reg. 2024d. Triethyl citrate. [Registration Dossier - ECHA \(europa.eu\)](#). Tilgået juni 2024.

Shono, M., Numata, M., & Sasaki, K. (2018). Allergic contact dermatitis caused by Solvent Orange 60 in spectacle frames in Japan. *Contact dermatitis*, 78(1), 83-84.

Shono, M., & Kaniwa, M. A. (1999). Allergic contact dermatitis from a perinone-type dye CI Solvent Orange 60 in spectacle frames. *Contact dermatitis*, 41(4), 181-184.

Šitum, M., Lugović-Mihić, L., Bulat, V., Peternel, R., Vojniković, B., Martinis, M., & Toth, I. (2013). Dermatological aspects of contact dermatitis from eyeglass frames and optical materials. *Collegium antropologicum*, 37(1), 19-24.

Sundhed.dk (2023). Vækstkurver for danske drenge og piger. Link: [Vækstkurve, drenge 0-20 år - Patienthåndbogen på sundhed.dk](#) ; [Vækstkurve, piger 0-20 år - Patienthåndbogen på sundhed.dk](#)

Telang, G. H., & Brod, B. A. (1994). Allergic contact dermatitis to eyeglass frame nose-pieces. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 31(1), 114-115.

Tsunoda, T., Kaniwa, M. A., & Shono, M. (2001). Allergic contact dermatitis from a perinone-type dye CI Solvent Red 179 in spectacle frames. *Contact Dermatitis: Short Communication*, 45(3), 166-167.

Xu et al. (2019). Effects of citrate ester plasticizers and bis (2-ethylhexyl) phthalate in the OECD 28-day repeated-dose toxicity test (OECD TG 407). *Environmental Research Volume* 172, 675-683.

### **Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i brillestel**

Dette projekt havde til formål at kortlægge de materialer og potentielt problematiske stoffer, der kan findes i brillestel, især plastikbriller, som kan forårsage allergiske reaktioner som hævelser og eksem. Formålet var derudover, via kemiske analyser og risikoberegninger, at vurdere om specifikke indholdsstoffer i brillestel af plastik, og i forskellige prisklasser, kan udgøre en risiko for børn eller voksne brugere.

Projektet identificerede indhold og migration af flere problematiske stoffer, og en risikovurdering viste, at to af brillestellene afgav bekymrende store mængder af stoffet o-acetyltriethylcitrat, der anvendes som en plastblødgører i plastik og at stoffet potentielt kan udgøre en risiko for at forbrugerne kan udvikle allergi.

Det blev samtidigt konstateret, at det er vanskeligt at opnå information om indhold af problematiske indholdsstoffer i plastbriller.



Miljøstyrelsen  
Tolderlundsvej 5  
5000 Odense C

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)