



Analyserapport

Miljøstyrelsen

Phthalater og organiske
tinforbindinger i produkter med
PVC

Journal nr. M 7041-0367

August 2001

Rekvirent: **Miljøstyrelsen**
Lea Frimann Hansen
Strandgade 29
1401 København K

Dato: 9. august 2001- JP/RF

Udført af: MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S
Smedeskovvej 38, DK-8464 Galten

Jane Pors
cand.scient.

René Fuhlendorff
cand.scient.



Indholdsfortegnelse

1 Prøvemateriale	3
2 Formål og baggrund	4
3 Test- og analysemetoder	6
3.1 Prøveforberedelse	6
3.2 Analyse for organiske tinforbindelser	7
3.3 Analyse for phthalater	7
4 Resultater	8
4.1 Badeforhæng	8
4.2 Vinylgulve	9
4.3 Handsker	10
4.4 Tæppefliser	11
4.5 Vinyltapet	12
4.6 Tasker	13
5 Diskussion og konklusion	14



Undersøgelsen af rekvireret af Miljøstyrelsen ved Lea Frimann Hansen.

1 Prøvemateriale

Prøvematerialet udgjorde i alt 21 forbrugerprodukter, der alle var fremstillet helt eller delvist af PVC. Prøverne var inddelt i følgende kategorier:

- *Badeforhæng*
- *Tasker*
- *Handsker*
- *Vinylgulve*
- *Tæppefliser*
- *Vinyltapeter*

MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S stod for indkøb af alle forbrugerprodukterne efter forudgående accept fra Miljøstyrelsen ved Shima Dobel.

I tabel 1 er angivet en specifik betegnelse for de enkelte prøver. Betegnelsen vil blive brugt ved den senere angivelse af analyse resultaterne. Vareskemaet, der angiver leverandør, producent, varekoder, strekkodenumre mm. er vedlagt som bilag.



Tabel 1. Betegnelse for hvert produkt.

Betegnelse	Badeforhæng				
	Klar	Klar m/lommer	Mønstret		
Betegnelse	Vinylgulve				
	Hvidmix	Ru overflade	“Klinker”	“Træ”	Sort/hvide tern
Betegnelse	Handsker				
	Cama Iso Termo	Dura-Touch Vinyl	PVC Handske	Strongoflex	
Betegnelse	Tæppefliser				
	PVC flise (Westbond)	PVC flise (Interface)			
Betegnelse	Vinyltapet				
	Hvidt skum tapet	Stribet	Lyseblåt skumtapet	Guldtapet	
Betegnelse	Tasker				
	Fisketaske	Skulder- taske med lynlås	Skulder- taske med trykknop		

Prøverne er opbevaret ved stuetemperatur indtil teststart. Analyserne er udført i perioden 15. juni - 7. august 2001.

2 Formål og baggrund

Baggrunden for projektet er, at forbrugerprodukter fremstillet af PVC tilføres additiver for at opnå bestemte egenskaber. Som additiver benyttes bl.a. phthalater (blødgørere) og organiske tinforbindelser (stabilisatorer), og begge stofgrupper har uønskede effekter overfor mennesker og det ydre miljø.

Miljøstyrelsen ønsker derfor at få belyst, hvorvidt disse stofgrupper findes i almindeligt tilgængelige PVC produkter, der benyttes af forbrugerne i hverdagen.



De varegrupper, Miljøstyrelsen ønskede undersøgt, var:

- *Badeforhæng*
- *Tasker*
- *Handsker*
- *Vinylgulve*
- *Tæppefliser*
- *Køkkenbord plader*
- *Vinyltapeter*

Efter en kontakt til markedet blev det konstateret, er der ikke sælges køkkenbord plader af PVC i Danmark. De udgik derfor af undersøgelsen.

Miljøstyrelsen har fastsat de specifikke stoffer, som de kemiske analyser omfatter. MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S har indkøbt produkterne ud fra oplysninger indhentet ved en kontakt til salgssteder, leverandører og producenter.



3 Test- og analysemetoder

3.1 Prøveforberedelse

Alle prøver er skåret i små stykker á ca. 2x2 mm. Nedenfor er det nøjagtigt angivet, hvilke dele af prøverne, der indgik i undersøgelserne.

3.1.1 Badeforhæng

Alle tre badeforhæng var ens i hele længden. Delprøverne blev derfor taget vilkårligt, dog uden anvendelse af toppen, hvor der var huller/ringe til ophængning.

3.1.2 Vinylgulve

Alle vinylgulve havde mindre mønstre, hvorfor delprøverne blev udtaget vilkårligt, dækkende hele mønstret.

3.1.3 Handsker

For de handsker, der var ens over hele fladen, er delprøverne udtaget vilkårligt. For Cama Iso Termo er foret og den påsyede kant taget fra, og delprøven er taget ud fra det resterende materiale.

3.1.4 Tæppefliser

Begge tæppefliser var med et minimalt mønster, hvorfor delprøverne blev taget vilkårligt.

3.1.5 Vinyltapeter

Alle vinyltapeterne var med et minimalt mønster, hvorfor delprøverne blev taget vilkårligt.

3.1.6 Tasker

Fisketasken bestod af ét lag klar plast og en sølvfarvet plast til hank og kanter. Udelukkende det klare plast blev benyttet til analyserne. For skuldertaskerne blev foret, hanken og lommer fravalgt, således at kun yderstoffet/materialet blev benyttet.



3.2 Analyse for organiske tinforbindelser

Princip

En delprøve med kendt vægt udtages og ekstraheres med eddikesyre i methanol. Ekstraktet overføres til vandigt medie og derivatiseres ved en ekstraktiv derivatisering med natriumtetraethylborat og pentan. Den organiske fase tilsættes isooktan, opkoncentreres og analyseres ved kombineret gas chromatografi og massespektrometri (GC/MS) ved selektiv ion monitoring af de pågældende stoffer. Indholdet beregnes overfor relevante standarder.

Analyserne udføres som ægte dobbeltbestemmelser.

Analyseusikkerhed

RSD 15-20%; ved koncentrationer mindre end ca. 10 gange detektionsgrænsen dog højere.

Detektionsgrænse

0,01-0,10 mg/organotin kation/kg

3.3 Analyse for phthalater

Princip

En delprøve med kendt vægt (4-6 g) udtages og ekstraheres med dichlormethan indeholdende interne standarder ved Soxhlet ekstraktion. Ekstraktet analyseres ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS) ved selektiv ion monitoring af de pågældende stoffer. Indholdet beregnes overfor relevante standarder.

Analyserne udføres som ægte dobbeltbestemmelser.

Analyseusikkerhed

RSD 15%; ved koncentrationer mindre end ca. 10 gange detektionsgrænsen dog højere.

Detektionsgrænse

0,1 mg/kg

4 Resultater

Resultatet af de kemiske analyser er angivet i tabel 2, 3, 4, 5, 6 og 7.

4.1 Badeforhæng

De tre badeforhæng er købt i tre forskellige butikker, henholdsvis Jysk Sengetøjslager, Idé Møbler og Botex. Badeforhængene er endvidere produceret tre forskellige steder, Kina, Shanghai og Tyskland. De specifikke oplysninger er vedlagt som bilag.

Tabel 2. Indholdet af phthalater og organiske tinforbindelser i badeforhæng Resultatet er givet i mg/kg.

Enhed: mg/kg	Detektionsgrænse	Badeforhæng		
		Klar	Klar m/lommer	Mønstret
Phthalater:				
sum af di-isononyl og diisodecyl phthalater	0,1	-	-	88.000
		-	-	83.000
di-ethylhexyl phthalat (DEHP)	0,1	230.000	220.000	72.000
		210.000	200.000	62.000
di-butyl phthalat (DBP)	0,1	-	-	-
		-	-	-
butyl benzyl phthalat (BBP)	0,1	-	-	-
		-	-	-
Organiske tinforbindelser:				
Monobutyltin (MBT)	0,01	-	-	0,26
		-	-	0,22
Dibutyltin (DBT)	0,01	-	0,014	2,6
		-	0,011	2,5
Tributyltin (TBT)	0,01	-	-	-
		-	-	-
Tetrabutyltin	0,03	-	-	-
		-	-	-
Monooctyltin	0,03	-	-	-
		-	-	-
Diocetyl tin	0,03	-	-	-
		-	-	-
Tricyclohexyltin	0,10	-	-	-
		-	-	-
Triphenyltin	0,05	-	-	-
		-	-	-

-: mindre end den angivne detektionsgrænse.

4.2 Vinylgulve

Kontakten til markedet gav oplysninger om to hovedtyper af vinylgulve: "heterogene vinyler" med f.eks. skumbagside eller ru overflader og homogen vinyl til f.eks. vådrum eller f.eks. daginstitutioner. Ved indkøb af vinylgulvene har MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S, tilstræbt at få begge vinyl typer repræsenteret, samtidigt med så mange forskellige producenter som muligt.

Ru overflade, Klinker, Træ og Sort/hvide tern (S/H tern) er heterogene vinyler til bolig og erhverv (ru overflade) og produceres i henholdsvis Frankrig, Sverige, Luxembourg og England. Hvidmix er en homogen vinyl og produceres i Sverige.

Tabel 3. Indholdet af phthalater og organiske tinforbindelser i vinylgulve. Resultatet er givet i mg/kg.

Enhed: mg/kg	Detektionsgrænse	Vinylgulve				
		Hvidmix	Ru overflade	Klinker	Træ	S/H tern
Phthalater:						
sum af di-isononyl og di-isodecyl phthalater	0,1	300.000 310.000	53.000 44.000	- -	5.700 6.400	- -
di-ethylhexyl phthalat (DEHP)	0,1	- -	50.000 47.000	110.000 100.000	- -	150.000 160.000
di-butyl phthalat (DBP)	0,1	- -	- -	16.000 15.000	- -	- -
butyl benzyl phthalat (BBP)	0,1	- -	9.300 8.500	- -	19.000 20.000	900 -
Organiske tinforbindelser:						
Monobutyltin (MBT)	0,01	- -	3,5 3,3	17 18	0,042 0,040	4,6 5,2
Dibutyltin (DBT)	0,01	0,015 -	74 69	26 25	0,082 0,10	220 240
Tributyltin (TBT)	0,01	- -	48 45	0,27 0,25	- -	2,0 2,0
Tetrabutyltin	0,03	- -	0,27 0,23	- -	- -	- -
Monooctyltin	0,03	- -	65 62	0,07 0,10	- -	0,25 0,33
Diocetyl tin	0,03	- -	24 22	0,038 0,037	- -	0,48 0,48
Tricyclohexyltin	0,10	- -	- -	- -	- -	- -
Triphenyltin	0,05	- -	- -	- -	- -	- -

-: mindre end den angivne detektionsgrænse.

4.3 Handsker

MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S kunne ikke finde rengøringshandsker i detailhandlen, der var produceret af PVC. De analyserede handsker er fra to leverandører, og produceres henholdsvis i Tyskland, Belgien, "Østen" og England. Dura-Touch vinyl handsken er en éngangs handske, hvorimod de øvrige er genbrugs-handsker.

Table 4. Indholdet af phthalater og organiske tinforbindelser i handsker Resultatet er givet i mg/kg.

Enhed: mg/kg	Detektions-grænse	Handsker			
		Cama iso termo	Dura-touch vinyl	PVC handske	Strongoflex
Phthalater:					
sum af di-isononyl og di-isodecyl phthalater	0,1	- -	600.000 570.000	- -	- -
di-ethylhexyl phthalat (DEHP)	0,1	300.000 230.000	- -	380.000 420.000	360.000 340.000
di-butyl phthalat (DBP)	0,1	- -	- -	- -	- -
butyl benzyl phthalat (BBP)	0,1	- -	33.000 32.000	- -	22.000 20.000
Organiske tinforbindelser:					
Monobutyltin (MBT)	0,01	- -	- -	0,018 0,030	- -
Dibutyltin (DBT)	0,01	- -	- -	0,018 0,040	- -
Tributyltin (TBT)	0,01	- -	- -	0,55 0,50	- -
Tetrabutyltin	0,03	- -	- -	- -	- -
Monooctyltin	0,03	- -	- -	- -	- -
Diocetyl tin	0,03	- -	- -	- -	- -
Tricyclohexyltin	0,10	- -	- -	- -	- -
Triphenyltin	0,05	- -	- -	- -	- -

-: mindre end den angivne detektionsgrænse.

4.4 Tæppefliser

PVC bagside på gulvtæpper benyttes kun ved de hårde tæppefliser. Ved kontakten til markedet kunne der udelukkende konstateres et salg af de to tæppefliser, der indgår i projektet. Den ene flise produceres i Danmark (Westbond) og den anden i England (Interface).

Tabel 5. Indholdet af phthalater og organiske tinforbindelser i tæppefliser Resultatet er givet i mg/kg.

Enhed: mg/kg	Detektionsgrænse	Tæppefliser	
		PVC flise (Westbond)	PVC flise (Interface)
Phthalater:			
sum af di-isononyl og di-isodecyl phthalater	0,1	250.000 290.000	- -
di-ethylhexyl phthalat (DEHP)	0,1	- -	92.000 87.000
di-butyl phthalat (DBP)	0,1	- -	- -
butyl benzyl phthalat (BBP)	0,1	- -	- -
Organiske tinforbindelser:			
Monobutyltin (MBT)	0,01	- -	- -
Dibutyltin (DBT)	0,01	- -	- -
Tributyltin (TBT)	0,01	- -	- -
Tetrabutyltin	0,03	- -	- -
Monooctyltin	0,03	- -	- -
Diocetyl tin	0,03	- -	- -
Tricyclohexyltin	0,10	- -	- -
Triphenyltin	0,05	- -	- -

-: mindre end den angivne detektionsgrænse.



4.5 Vinyltapet

Vinyltapeter fremstilles i glat og opskummet udgave. I projektet indgår to skumtapeter, der er fremstillet hos to forskellige producenter i Tyskland. De glatte er fremstillet i Italien og Tyskland.

Table 6. Indholdet af phthalater og organiske tinforbindelser i vinyltapet. Resultatet er givet i mg/kg.

Enhed: mg/kg	Detektionsgrænse	Vinyltapet			
		Hvidt skumtapet	Stribet	Lyseblåt skumtapet	Guldtapet
Phthalater:					
sum af di-isononyl og di-isodecyl phthalater	0,1	-	260.000	-	230.000
		-	260.000	-	230.000
di-ethylhexyl phthalat (DEHP)	0,1	70.000	-	100.000	-
		67.000	-	80.000	-
di-butyl phthalat (DBP)	0,1	-	-	-	-
		-	-	-	-
butyl benzyl phthalat (BBP)	0,1	-	-	-	-
		-	-	-	-
Organiske tinforbindelser:					
Monobutyltin (MBT)	0,01	1,1	0,65	10	-
		1,3	0,92	15	-
Dibutyltin (DBT)	0,01	6,8	5,3	260	-
		6,9	6,1	270	-
Tributyltin (TBT)	0,01	-	0,10	2,3	-
		-	0,12	2,5	-
Tetrabutyltin	0,03	-	-	-	-
		-	-	-	-
Monooctyltin	0,03	-	-	-	-
		-	-	0,034	-
Diocetyl tin	0,03	-	-	0,68	-
		-	-	0,69	-
Tricyclohexyltin	0,10	-	-	-	-
		-	-	-	-
Triphenyltin	0,05	-	-	-	-
		-	-	-	-

-: mindre end den angivne detektionsgrænse.



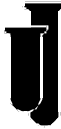
4.6 Tasker

Alle tre tasker er indkøbt hos Neye, og fremstillet i Østen. Fisketasken var i klar plast med aftegning af fisk, skuldertasken med lynlås var fremstillet i et stofflignende materiale og skuldertasken med trykknop var i kunstlæder.

Table 7. Indholdet af phthalater og organiske tinforbindelser i tasker Resultatet er givet i mg/kg.

Enhed: mg/kg	Detektionsgrænse	Tasker		
		Fisketaske	Skuldertaske med lynlås	Skuldertaske med trykknop
Phthalater:				
sum af di-isononyl og di-isodecyl phthalater	0,1	-	-	110.000
		-	-	110.000
di-ethylhexyl phthalat (DEHP)	0,1	202.000	210.000	120.000
		210.000	170.000	120.000
di-butyl phthalat (DBP)	0,1	-	-	-
		-	-	-
butyl benzyl phthalat (BBP)	0,1	-	-	1.600
		-	-	1.300
Organiske tinforbindelser:				
Monobutyltin (MBT)	0,01	0,15	2,8	0,43
		0,14	2,8	0,48
Dibutyltin (DBT)	0,01	0,55	3,2	6,5
		0,60	3,2	6,6
Tributyltin (TBT)	0,01	-	-	-
		-	-	-
Tetrabutyltin	0,03	-	-	-
		-	-	-
Monooctyltin	0,03	-	0,50	0,069
		-	0,51	0,080
Diocetyl tin	0,03	-	-	1,2
		-	-	1,2
Tricyclohexyltin	0,10	-	-	-
		-	-	-
Triphenyltin	0,05	-	-	-
		-	-	-

-: mindre end den angivne detektionsgrænse.



5 Diskussion og konklusion

Der blev fundet mindst én type af phthalater i samtlige prøver. Det er endvidere kendetegnende for prøverne, at phthalaterne er tilstede i stor mængde varierende fra 2,5% til 63%.

Der er ikke påvist andre phthalater end de undersøgte.

Der er påvist organiske tinforbindelser i en række af prøverne. Summen af de organiske tinforbindelser er fundet i op til 0,03%. Dibutyltin optræder typisk i størst koncentration.