

# Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter

Kortlægning nr. 14 2002

## Kortlægning af stofafgivelse fra modellervoks ved opvarmning

Jane Pors, René Fuhlendorff

Miljø-Kemi, Dansk Miljø Center A/S



# 1 Indhold

1	INDHOLD	1
2	FORORD	2
3	OMFANG	3
3.1	UDVÆLGELSE AF PRODUKTER	3
3.1.1	<i>Kendskab til markedet</i>	<b>3</b>
3.1.2	<i>Valg af produkter til projektet</i>	<b>3</b>
3.2	KEMISKE ANALYSER	3
3.2.1	<i>Indholdsanalyser</i>	<b>3</b>
3.2.2	<i>Emissionstest</i>	<b>3</b>
4	ANALYSEMETODER	4
4.1	INDHOLDSANALYSER	4
4.1.1	<i>GC/MS screening (phthalater, adipater, citrater og ekstraherbare stoffer)</i>	<b>4</b>
4.1.2	<i>Kvantificering af phthalat forbindelser</i>	<b>4</b>
4.1.3	<i>Organiske tinforbindelser</i>	<b>4</b>
4.1.4	<i>Vinylchlorid</i>	<b>5</b>
4.2	EMISSONSUNDERSØGELSE	5
4.2.1	<i>Analyse for flygtige organiske komponenter (VOC) i luft</i>	<b>5</b>
4.2.2	<i>Analyse for semiflygtige organiske komponenter (SVOC) i luft</i>	<b>7</b>
4.2.3	<i>Vinylchlorid i luft</i>	<b>7</b>
4.2.4	<i>Aldehyder</i>	<b>7</b>
5	RESULTATER	8
5.1	KORTLÆGNING	8
5.1.1	<i>Kontakt til markedet</i>	<b>8</b>
5.1.2	<i>Valg af produkter</i>	<b>8</b>
5.2	INDHOLDSANALYSERESULTATER	9
5.2.1	<i>Organiske tinforbindelser</i>	<b>9</b>
5.2.2	<i>Organiske ekstraherbare forbindelser</i>	<b>9</b>
5.3	EMISSIONSTEST	14
5.3.1	<i>Test ved 130°C</i>	<b>14</b>
5.3.2	<i>Test ved 200°C</i>	<b>15</b>
5.4	RESULTAT VURDERING	20
6	SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	21
6.1	INDHOLDSANALYSER	21
6.2	EMISSIONSTEST	21
7	BILAG A: SKEMA OVER KØBTE PRODUKTER	22

## 2 Forord

MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S fik i maj 2001 til opgave at gennemføre et projekt fra Miljøstyrelsen med titlen:

- ***Kortlægning af stofafgivelse fra modellervoks ved opvarmning***

Projektet er en del af en større undersøgelse af forskellige forbrugerprodukter med hovedtitlen:

- ***Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter***

Miljøstyrelsen havde formuleret et projektoplæg (2. april 2001, DS/12), som blev udgangspunktet for indholdet og omfanget af projektet.

Miljøstyrelsen har ønsket at få belyst, hvorvidt der er en risiko for eksponering af farlige stoffer ved opvarmning af modellervoks i ovn samt efterfølgende brug af ovnen til fødevarer.

Miljøstyrelsen ønsker derfor at få kortlagt, hvilke typer af modellervoks/modellermasse beregnet til hærkning i ovn, der sælges på det danske marked. Derefter ønskes modellervoksen analyseret for indholdsstoffer, samt gennemført emissionstest ved opvarmning af modellervoksen til henholdsvis 130°C og 200°C for dermed at kunne kortlægge en eventuel sundhedsrisiko ved opvarmning af produkterne. Sundheds- og risikovurderinger er ikke inkluderet i denne rapport.

Miljøstyrelsen ønskede endvidere, at der skulle inddrages to typer modellervoks, der ikke er beregnet til hærkning i ovn.

Projektleder hos Miljøstyrelsen er Annette Orloff og Shima Dobel.

Produkterne, der indgår i projektet, er anonymiseret i denne rapport.

# 3 Omfang

## 3.1 Udvælgelse af produkter

### 3.1.1 Kendskab til markedet

Der har været kontakt til brancheforening, producenter og forhandlere af hobbyartikler i Danmark. Dermed er der opnået viden om, hvad der sælges af modellervoks/modellermasse til hærdning i ovn i Danmark.

### 3.1.2 Valg af produkter til projektet

Det var ikke nødvendigt, at foretage en udvælgelse af produkterne, da der kun findes få producenter på det danske marked. Alle produkter er derfor inkluderet i projektet.

Produkterne i projektet bestod af fire typer modellervoks til hærdning i ovn og to typer "almindelig" modellervoks (se endvidere tabel 1 side 6).

## 3.2 Kemiske analyser

### 3.2.1 Indholdsanalyser

De kemiske analyser på modellervoksen omfatter følgende kemiske stoffer:

- Organiske tinforbindelser
- Vinylchlorid
- Udvalgte plastblødgørere (phthalater, adipater og citrater)
- Organiske ekstraherbare stoffer

De blødgørere, som er omfattet af analysen, er udvalgt pga. et specifikt krav i standard EN71-5, hvoraf det fremgår, at der i PVC modellermasse kun må være op til 30% indhold af visse blødgørere (adipin syre polyestere, alkylsulfonsyre estere ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ) af phenol, phthalsyre estere med ligekædede alifatiske ( $C_6$ - og større) alkoholer og blandinger af disse estere, tributylacetylcitrat og tri-(2-ethylhexyl)-acetylcitrat.

Et EU-direktiv kræver desuden, at indholdet af vinylchlorid er under 1 mg/kg (EEC-directive 78/142/EEC), hvorfor dette krav inddrages i analyseomfanget.

### 3.2.2 Emissionstest

Emissionstesten omfatter opvarmning til henholdsvis 130°C og 200°C, hvor emissionen opsamles på faste adsorbenter og efterfølgende analyseres for:

- Aldehyder
- Vinylchlorid
- Flygtige organiske forbindelser (VOC)
- Semiflygtige organiske forbindelser (SVOC)

# 4 Analysemetoder

## 4.1 Indholdsanalyser

### 4.1.1 GC/MS screening (phthalater, adipater, citrater og ekstraherbare stoffer)

Ca. 5 g af produktet udtages og ekstraheres med dichlormethan tilsat interne standarder ved hjælp af Soxhlet ekstraktion i 16 timer. En delprøve af ekstraktet udtages og analyseres direkte ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS), ved at scanne over et større masseområde. Indholdet beregnes overfor relevante standarder (phthalater, adipater og citrater) eller semikvantitativt overfor interne standarder (øvrige). For de komponenter der er beregnet overfor intern standard, er kvantificeringen semikvantitativ svarende til en større usikkerhed (anslået 50-200%). For kvantificering overfor standarder er usikkerheden anslået til 15-20%.

Analyserne udføres som ægte dobbeltbestemmelser. Detektionsgrænsen er 4 mg/kg.

### 4.1.2 Kvantificering af phthalat forbindelser

Efter påvisning og identificering af phthalat forbindelser ved GC/MS screeningen (se ovenfor), er der efterfølgende foretaget en gaschromatografisk analyse med flammeioniserings detektion (GC/FID) med henblik på en kvantificering af udelukkende phthalat forbindelserne. Indholdet er beregnet overfor de pågældende standarder. Uidentificerede phthalater er beregnet overfor dipentyl phthalat. Usikkerheden på kvantificeringen er anslået til 10-15%.

### 4.1.3 Organiske tinforbindelser

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

Analysen udføres i dobbeltbestemmelse. Detektionsgrænsen afhænger af den enkelte komponent og er angivet nedenfor. Enheden er µg organotin kation/kg.

Komponent	Detektionsgrænse
Monobutyltin (MBT)	100
Dibutyltin (DBT)	50
Tributyltin (TBT)	50
Tetrabutyltin	100
Monooctyltin	100
Diocetyl tin	100
Tricyclohexyltin	300
Triphenyltin	100

#### 4.1.4 Vinylchlorid

Ca. 1 g prøve tilsættes dimethylformamid, der omrystes grundigt. Prøverne filtreres i et lukket system og analyseres direkte ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS/SIM).

Analyserne udføres som ægte dobbeltbestemmelser. Detektionsgrænsen er 0,03 mg/kg.

#### 4.2 Emissionsundersøgelse

En prøve består af 3 terninger modellervoks á 1 x 1 x 1 cm svarende til 7-10 g prøve. Prøverne opvarmes i et klimakammer med kontrolleret temperatur og tilførsel af atmosfærisk luft med et flow på 5,0 l/min ± 0,01 l/min. Luften har en fugtighed på 50% ± 5% og en temperatur på 23°C ± 2°C. Testen udføres to gange ved henholdsvis 130°C (svarende til foreskrevne forhold) og 200°C (svarende til worst case).

Emissionen fra produkterne opsamles på Tenax-TA, Chromosorb 106, Sphero carb- og aldehydrør (DNPH coated rør) i serie over 30 minutter. Dermed opsamles flygtige og semiflygtige forbindelser, der emitteres.

Testene gentages for begge temperaturer, hvor der i stedet benyttes XAD II-rør for at opsamle de højere kogende forbindelser. Testen udføres under de samme betingelser med undtagelse af test med de to modellervoks, der ikke er beregnet til hærdning i ovn. Ved opvarmning af disse prøver blev der udviklet kondens pga. vandafgivelse fra prøverne, hvorfor eksponeringstiden blev nedsat til 5 min. for disse prøver.

Ved testene for de ovnhærdende modellervoks blev der ved 200°C udviklet aerosoler, hvorfor der blev indsat filtre før og efter XAD II røret for at sikre en total opsamling.

De eksponerede rør desorberes termisk eller elueres med elueringsvæske. De specifikke fremgangsmåder er angivet nedenfor. Testen udføres i dobbeltbestemmelse.

##### 4.2.1 Analyse for flygtige organiske komponenter (VOC) i luft

De eksponerede Chromosorb 106-og Tenax-TA-rør desorberes termisk og analyseres direkte ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS), ved at scanne over et større masseområde. Indholdet beregnes overfor relevante standarder. Indholdet beregnes enten overfor relevante eksterne standarder (vinylchlorid, nonylphenol, adipater, citrater og phthalater), eller ved brug af relative respons faktorer (tabeller) eller semikvantitativt overfor interne standarder (toluen eller C<sub>30</sub>). Det er angivet specifikt i tabellen med resultater, hvilke komponenter der er beregnet overfor intern standard. For disse komponenter er kvantificeringen semikvantitativ svarende til en større usikkerhed (anslået 50-200%). For kvantificering overfor standarder eller ved brug af relative respons faktorer er usikkerheden anslået til 15-20%.

Detektionsgrænsen er 0,1 mg/kg for de fire typer ovnhærdende modellervoks og 1 mg/kg for de ikke ovnhærdende modellervoks.





#### 4.2.2 Analyse for semiflygtige organiske komponenter (SVOC) i luft

De eksponerede XAD-II rør desorberes ved eluering med dichlormethan og analyseres ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS). Indholdet beregnes enten overfor relevante eksterne standarder (vinylchlorid, nonylphenol, adipater, citrater og phthalater), eller ved brug af relative respons faktorer (tabeller) eller semikvantitativt overfor interne standarder (toluen eller C<sub>30</sub>). Det er angivet specifikt i tabellen med resultater, hvilke komponenter der er beregnet overfor intern standard. For disse komponenter er kvantificeringen semikvantitativ svarende til en større usikkerhed (anslået 50-200%). For kvantificering overfor standarder er usikkerheden anslået til 15-20%.

Detektionsgrænsen er 0,2 mg/kg.

#### 4.2.3 Vinylchlorid i luft

De eksponerede Spherocarb-rør desorberes termisk og analyseres ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS-SIM).

Detektionsgrænsen er 0,01 mg/kg.

#### 4.2.4 Aldehyder

De eksponerede aldehydrør (DNPH coatede) desorberes ved eluering med acetonitril og analyseres ved væskechromatografi med UV detektion (HPLC/UV). Indholdet beregnes overfor relevante standarder.

Detektionsgrænsen er 0,1 mg/kg.

# 5 Resultater

## 5.1 Kortlægning

### 5.1.1 Kontakt til markedet

Der har været kontakt til:

- Fire udenlandske producenter
- Fjorten hobby forhandlere engros- og detailhandel
- Seks større supermarkedskæder
- Én brancheforening (FFFH)

Desuden er der foretaget søgninger på Internettet, herunder hjemmesider fra Forbrugerinformation, Öko Test, Consumer Safety, Grøn Information og Chemical Awareness.

### 5.1.2 Valg af produkter

Kontakten til markedet viste, at der kun sælges fire typer modellervoks til hældning i ovn på det danske marked. Alle modellervoks består af en PVC masse. I henhold til et ønske fra Miljøstyrelsen er der inkluderet to typer "almindelig" modellervoks dvs. modellervoks, der ikke er beregnet til hældning i ovn.

Valget af produkter til projektet blev foretaget i samarbejde med Miljøstyrelsen ved Annette Orloff.

I nedenstående tabel er angivet navn, beskrivelse samt producent/leverandør. Et vareskema med yderligere oplysninger er vedlagt som bilag.

I forbindelse med udarbejdelsen af denne rapport oplyste leverandøren af 4, at importen af produktet var ophørt.

Tabel 1. Angivelse af produkter der er inkluderet i projektet.

Beskrivelse	Producent/leverandør
Modellermasse til ovnhældning	Danmore Hobby ApS
Modellermasse til ovnhældning	Vestergaard ApS
Modellermasse til ovnhældning	Panduro Hobby
Modellermasse til ovnhældning	Kreativ Hobby A/S
Blød modellervoks - ikke til ovnhældning	Top Toy A/S
Traditionel modellervoks - ikke til ovnhældning	Top Toy A/S

## 5.2 Indholdsanalyseresultater

### 5.2.1 Organiske tinforbindelser

Resultatet af analyserne for organiske tinforbindelser er angivet i tabel 2. Detektionsgrænserne er angivet i metodeafsnittet (4.12).

Tabel 2. Analyseresultater på organiske tinforbindelser. Resultaterne er angivet i µg organotin kation/kg. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

	Modellervoks – til ovn								Modellervoks – ikke til ovn			
	3		2		1		4		5		6	
Monobutyltin (MBT)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibutyltin (DBT)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tributyltin (TBT)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrabutyltin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monooctyltin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diocetyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tricyclohexyltin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triphenyltin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

:- betyder mindre end detektionsgrænsen.

### 5.2.2 Organiske ekstraherbare forbindelser

Tabel 3 indeholder resultatet af analysen for vinylchlorid samt organiske ekstraherbare stoffer fra GC/MS screeningen. Ved screeningen kunne nogle komponenter identificeres, og andre er angivet med et stofnavn i parentes, hvor stofnavnet er det mest sikre estimat. Øvrige komponenter er angivet med en gruppebetegnelse som f.eks. **alifatiske kulbrinter**. De påviste phthalat forbindelser er angivet i tabel 4.

Tabel 3. Analyseresultater på vinylchlorid og GC/MS-screeningen af modellervoks. Med undtagelse af vinylchlorid er der beregnet overfor intern standard. Usikkerheden på de semikvantitative resultater er 50-200% som angivet i metodebeskrivelsen. Resultaterne er angivet i mg/kg. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

	Modellervoks – til ovn								Modellervoks – ikke til ovn			
	3		2		1		4		5		6	
Vinylchlorid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	_*	_*
Hexanol	21	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzaldehyd	-	-	-	-	-	-	23	28	-	-	-	-
Benzosyre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4200	3700
Ethyldiglycol	-	-	-	-	31	18	270	310	-	-	-	-
Benzylchlorid	-	-	-	-	-	-	59	74	-	-	-	-
Benzyl alkohol	-	-	-	-	-	-	650	780	-	-	-	-
Pentamethylheptan	28	23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylhexanol	17	13	9,3	9,8	15	36	330	430	-	-	-	-
Octanol	360	330	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethyl hexan syre	-	-	9000	8800	-	-	-	-	-	-	-	-
Decanal	-	-	-	-	47	34	-	-	-	-	-	-

:- betyder mindre end detektionsgrænsen.

\*: prøve 6 er analyseret særskilt overfor en benzen standard.

Tabel 3 fortsat. Analyseresultater på vinylchlorid og GC/MS-screeningen af modellervoks. Med undtagelse af vinylchlorid er der beregnet overfor intern standard. Usikkerheden på de semikvantitative resultater er 50-200% som angivet i metodebeskrivelsen. Resultaterne er angivet i mg/kg. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

	Modellervoks – til ovn								Modellervoks – ikke til ovn			
	3		2		1		4		5		6	
Dimethylethyl-cyclohexanol	12	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cyclodecan	460	400	-	-	300	260	-	-	-	-	-	-
Phthalsyre anhydrid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13	11
Piperonal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	130	100
Hydroxymethoxy benzaldehyd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	870	720
Chloroctan	-	-	-	-	-	-	43	55	-	-	-	-
Tetradecen	-	-	-	-	-	-	19	26	-	-	-	-
Undecanol	37	27	-	-	32	27	-	-	-	-	-	-
Chlor dodecan	-	-	-	-	-	-	330	450	-	-	-	-
Hexyl octyl ether	32	31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Decen	-	-	330	450	150	120	-	-	-	-	-	-
Dodecan syre	45	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexyl benzoesyre ester	18	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cyclododecan	-	-	-	-	38	31	-	-	-	-	-	-
Chlortetradecan	-	-	28	53	-	-	58	58	-	-	-	-
Heptadecan	-	-	-	-	-	-	260	240	-	-	-	-
Dodecanamid	75	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzyl benzoat	-	-	-	-	-	-	10	6	-	-	-	-
Tetradecansyre	2600	3300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alifatisk benzosyre ester	120	140	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>16</sub> , alcohol, umættet eller cyklisk	270	300	720	690	1300	1000	76	100	-	-	-	-
Chlorhexadecan	-	-	-	-	-	-	200	200	-	-	-	-
Ethylhexyl decansyre ester	15	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexadecansyre	1000	160	-	-	97	85	59	100	-	-	-	-
Octadecanol	590	630	1300	1500	2900	2400	45	110	-	-	-	-
Octadecansyre	370	860	14	22	72	80	83	130	-	-	-	-
Methyl octadecansyre ester	-	-	-	-	-	-	13	14	-	-	-	-
Docosan	250	250	-	-	150	130	42	40	-	-	-	-
Dicyclohexyl-1,2-benzendicarboxylsyre ester	-	-	-	-	220	180	-	-	-	-	-	-
Diethylhexyladipat (DEHA)	-	-	-	-	-	-	38	40				

-: betyder mindre end detektionsgrænsen.

Tabel 3 fortsat. Analyseresultater på vinylchlorid og GC/MS-screeningen af modellervoks. Med undtagelse af vinylchlorid er der beregnet overfor intern standard. Usikkerheden på de semikvantitative resultater er 50-200% som angivet i metodebeskrivelsen. Resultaterne er angivet i mg/kg. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

	Modellervoks – til ovn								Modellervoks – ikke til ovn			
	3		2		1		4		5		6	
Alifatiske kulbrinter	130	110	200	140	120	70	700	790	-	-	-	-
Alifatiske alkoholer	3,3	2,0	170	250	1900	1500	280	370	-	-	140	230
Alifatiske ethere	33	41	-	-	78	68	-	-	-	-	-	-
Alifatiske estere	15	14	110	110	120	120	24	22	-	-	-	-
Alifatiske kulbrinter, umættet, cyklisk eller alkohol	200	250	5500	5400	40	26	3500	4300	190000	160000	16000	13000
Aromatiske forbindelser	4,7	2,2	170	120	100	83	27	26	-	-	-	-
Phenoliske forbindelser	-	-	1100	790	-	-	-	-	-	-	-	-
Uidentificerede komponenter	490	650	1700	1500	1400	1000	4100	4000	-	-	28	14

-: betyder mindre end detektionsgrænsen.

I tabel 4 er angivet de phthalat forbindelser der er påvist i GC/MS screeningen. Prøverne er efterfølgende analyseret på GC/FID med henblik på kvantificering af phthalaterne.

Tabel 4. Analyseresultater på phthalat forbindelser påvist i GC/MS screeningen. Der er beregnet overfor phthalat standarder. Resultaterne er angivet i mg/kg. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

	Modellervoks – til ovn								Modellervoks – ikke til ovn			
	3		2		1		4		5		6	
Dimethyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diethyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibutyl phthalat	-	-	-	-	43	200	91	120	-	-	-	-
Diisobutyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dipropyl phthalat	-	-	-	-	-	-	64	67	-	-	-	-
Diisopropyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dipentyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diisopentyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diphenyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butylbenzylphthalat	-	-	-	-	-	-	37000	37000	-	-	-	-
Diethylhexylphthalat (DEHP)	-	-	-	-	600 <sup>^</sup>	580 <sup>^</sup>	21	18	-	-	-	-
Dicyclohexyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butylcyclohexyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diheptyl phthalat	41000	43000	15000	15000	-	-	-	-	-	-	-	-
Diisoheptyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Di-n-octylphthalat	87000	90000	-	-	170	150	-	-	-	-	-	-
Diisooctylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Di(2-ethylhexyl) isophthalat*	-	-	-	-	-	-	140000	130000	-	-	-	-
----------------------------------	---	---	---	---	---	---	--------	--------	---	---	---	---

∴ betyder mindre end detektionsgrænsen

Tabel 4 fortsat. Analyseresultater på phthalat forbindelser påvist i GC/MS screeningen. Der er beregnet overfor phthalat standarder. Resultaterne er angivet i mg/kg. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

	Modellervoks – til ovn						Modellervoks – ikke til ovn					
	3		2		1		4		5		6	
Octyldecylphthalat	63000	65000	-	-	470	440	-	-	-	-	-	-
Diisodecylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Didecyl phthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Di-n-nonylphthalat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diisononylphthalat	-	-	97000	99000	-	-	-	-	-	-	-	-
Uidentificerede phthalater	23000	24000	48000	49000	230000	230000	700	700	-	-	130 <sup>^^</sup>	61 <sup>^^</sup>

-: betyder mindre end detektionsgrænsen.

\*: betyder at komponenten er kvantificeret som en uidentificeret phthalat, da den eksterne standard ikke var tilgængelig. Identificeringen af komponenten er sket på GC/MS vha. massespektret.

^: betyder tre toppe er kvantificeret sammen, da de ikke kunne adskilles vha. GC/FID. De tre toppe er dicyclohexyl phthalat, DEHP samt en uidentificeret phthalat. Den uidentificerede phthalat samt DEHP andrager hver godt 2/5 af summen.

^^: betyder at prøven ikke er reanalyseret ved GC/FID, hvorfor værdierne angiver resultatet af GC/MS screeningen. Værdierne er derfor behæftet med den usikkerhed, der er beskrevet i metodeafsnittet.

Phthalat forbindelserne er identificeret ved GC/MS ved hjælp af eksterne standarder. Endvidere er der påvist flere forbindelser af uidentificerede phthalater. I alt er der påvist et indhold af phthalater op til 24%:

	Modellervoks – til ovn				Modellervoks – ikke til ovn	
	3	2	1	4	5	6
Sum af phthalater	22%	16%	23-24%	17%	< 0,0005%	0,006-0,01%

Udover phthalater blev der udelukkende påvist en enkelt blødgører – diethylhexyladipat (DEHA), som blev fundet i 4 i en mindre mængde.

Ved en efterfølgende analyse er det påvist, at phthalaterne i produkt 3 svarer til en teknisk phthalatblanding, der er fremsendt af producenten til MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S. I henhold til producentens oplysninger har den tekniske vare CAS nr. 68515-51-5.

### 5.3 Emissionstest

Da der er foretaget to separate emissionstest med efterfølgende analyse kan der forekomme større afvigelse mellem dobbeltbestemmelserne end ved indholdsanalyserne.

#### 5.3.1 Test ved 130°C

I nedenstående tabel er angivet de komponenter, der kunne detekteres ved en opsamling af luften under testen ved opvarmning af produkterne til 130°C. De komponenter, der kunne identificeres, er angivet ved navn, komponenter for hvilke identifikationen er mindre sikker er angivet med et stofnavn i parentes, hvor stofnavnet er det mest sikre estimat. Øvrige komponenter er angivet som grupper.

Resultatet er angivet som mg stof emitteret pr. kg prøve. Alle emissionstest er foretaget som dobbeltbestemmelser.



Tabel 5. Vinylchlorid og VOC/SVOC opsamlet fra emissionstest udført ved 130°C. Resultaterne er angivet som mg stof emitteret pr. kg prøve. Oplysninger vedr. beregningen af de enkelte komponenter er angivet som fodnoter, de øvrige er beregnet vha. relative respons faktorer (tabel 1er). Usikkerheden på de semikvantitative resultater er 50-200% som angivet i metodebeskrivelsen. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

	Modellervoks – til ovn								Modellervoks – ikke til ovn			
	3		2		1		4		5		6	
Vinylchlorid#	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzaldehyd	-	-	-	-	-	-	4,0	2,3	-	-	-	-
Ethylidiglycol*	-	-	-	-	-	-	14	8,5	-	-	-	-
Benzylalkohol	-	-	-	-	-	-	80	50	-	-	-	-
Octanol*	1,1	5,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylhexanol	0,30	-	-	-	0,91	0,43	30	17	-	-	-	-
Undecanol*	-	-	-	-	-	-	-	2,1	-	-	-	-
Decanal*	-	-	-	-	3,8	1,7	-	-	-	-	-	-
Undecen*	0,49	2,6	-	-	1,9	0,72	-	-	-	-	-	-
Undecan	0,28	1,9	-	-	-	0,63	-	-	-	-	-	-
Ethylhexansyre*	-	-	22	73	11	-	-	-	-	-	-	-
Nonanol*	-	-	0,67	3,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Cyclodecan*	-	9,2	-	-	15	5,4	-	-	-	-	-	-
Ethylnonen*	-	-	-	-	-	-	1,8	1,0	-	-	-	-
C <sub>12</sub> -C <sub>17</sub> *	-	-	-	-	-	-	-	-	320	360	890	590
Tridecan	0,24	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetradecan	-	1,8	0,16	0,59	-	-	-	-	-	-	-	-
(Diheptylether)*	-	-	1,1	4,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentadecan	0,30	2,8	-	-	-	-	2,8	2,5	-	-	-	-
(Methyloctanol)*	-	-	0,33	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptadecan*	-	-	-	-	-	-	-	1,9	-	-	-	-
Butylbenzylphthalat #	-	-	-	-	-	-	3,1	4,6	-	-	-	-
Diisooctylphthalat, Diisononylphthalat, Diisodecylphthalat#	∞	0,39	0,23	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonylphenol#	∞	0,66	1,7	6,0	2,1	1,5	-	-	-	-	-	-
(Glycerol tricaprylat)^	∞	4,1	3,8	3,5	3,1	2,9	3,6	4,0	-	-	-	-
Ukendte phthalater^	-	-	1,9	1,4	2,7	1,7	3,8	5,2	-	-	-	-
Ukendt*	0,7	2,8	12	15	34	23	7,4	8,6	-	-	-	-
Sum af øvrige*	∞	57	43	77	30	16	79	49	9,0	10	57	35

-: betyder mindre end detektionsgrænsen.

∞: manglende replikatanalyse

#: regnet overfor ekstern standard

\*: regnet overfor toluen

^: regnet overfor C<sub>30</sub>

### 5.3.2 Test ved 200°C

I nedenstående tabel er angivet de komponenter, der kunne detekteres ved en opsamling af luften under testen ved opvarmning af produkterne til 200°C. Denne temperatur skal simulere et "worst case scenario". De komponenter, der kunne identificeres, er angivet ved navn, komponenter med en mindre usikkerhed ved identifikationen er angivet med stofnavnet i parentes, hvor

stofnavnet er det mest sikre estimat. Øvrige komponenter er angivet som grupper.

Resultatet er angivet som mg stof emitteret pr. kg prøve. Alle emissionstest er foretaget som dobbeltbestemmelser.

Der må gøres opmærksom på, at tallene fra henholdsvis 5 og 6 er resultatet af en eksponering i 5 minutter, hvor de øvrige er fra en 30 minutters eksponering. Forskellen skyldes en stor vandafgivelse fra de to produkter forårsagende en udvikling af kondens ved eksponering ud over 5 minutter. Resultaterne kan derfor være underestimerede.

Tabel 6. Vinylchlorid og VOC/SVOC opsamlet fra emissionstest udført ved 200°C. Resultaterne er angivet som mg stof emitteret pr. kg prøve. Oplysninger vedr. beregningen af de enkelte komponenter er angivet som fodnoter, de øvrige er beregnet vha. relative respons faktorer (tabel 1er). Usikkerheden på de semikvantitative resultater er 50-200% som angivet i metodebeskrivelsen. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

	Modellervoks – til ovn								Modellervoks – ikke til ovn			
	3		2		1		4		5		6	
Vinylchlorid#	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(Chlorbutan)*	-	-	-	-	-	-	12	21	-	-	-	-
Benzen	4,9	7,2	-	-	4,7	9,0	130	210	-	-	-	-
Butanon	11	20	9,3	3,8	39	35	-	-	-	-	23	21
(Methylbutanon)*	-	3,4	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(Pentanon)*	-	-	-	-	7,7	6,4	-	-	-	-	5,2	5,2
Pentanal	15	12	9,3	5,6	27	26	10	-	-	-	18	18
Hexanon	-	-	5,3	3,8	10	8,7	5,9	-	-	-	-	-
(Hexanol)*	11	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexanal	11	10	3,4	2,4	16	15	15	8,5	-	-	10	7,0
Hydrobutansyre*	-	-	-	-	6,0	4,7	-	-	-	-	-	-
Heptanon*	6,8	5,7	3,6	4,9	12	11	5,7	3,9	-	-	7,7	6,3
Heptanal	6,9	6,8	4,1	2,7	22	24	3,9	-	-	-	9,4	9,3
Benzaldehyd	-	-	-	-	-	-	32	31	-	-	-	-
(Heptanol)*	-	-	4,6	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	5,2
Methylheptanon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,4
(Octanon)*	-	-	2,1	1,3	10	10	3,6	-	-	-	4,5	4,6
Ethyldiglycol*	-	-	-	-	-	-	41	32	-	-	-	-
Benzylchlorid*	-	-	-	-	-	-	140	190	-	-	-	-
(C <sub>9</sub> -alkan)*	-	-	-	-	-	2,7	12	21	-	-	-	-
(C <sub>10</sub> -alkan)*	-	-	-	-	-	6,2	-	-	-	-	-	-
(C <sub>11</sub> -alkan)*	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-
Benzylalkohol	-	-	-	-	-	-	230	210	-	-	-	-
Octanal	13	16	4,5	2,2	12	12	-	-	-	-	10	11
Octanol*	40	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(Chloroctan)*	4,2	6,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(Octansyre)*	9,4	18	-	-	11	10	-	-	-	-	-	-
Ethylhexanol	6,4	7,9	1,5	1,8	2,9	3,8	110	120	-	-	-	-
Decan	-	-	-	-	7,4	7,5	-	-	-	-	3,7	4,9
(Decanal)*	7,5	9,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

:- betyder mindre end detektionsgrænsen.

#: regnet overfor ekstern standard

\*: regnet overfor toluen

Tabel 6 fortsat. Vinylchlorid og VOC/SVOC opsamlet fra emissionstest udført ved 200°C. Resultaterne er angivet som mg stof emitteret pr. kg prøve. Oplysninger vedr. beregningen af de enkelte komponenter er angivet som fodnoter, de øvrige er beregnet vha. relative respons faktorer (tabel 1er). Usikkerheden på de semikvantitative resultater er 50-200% som angivet i metodebeskrivelsen. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

	Modellervoks – til ovn								Modellervoks – ikke til ovn			
	3		2		1		4		5		6	
(Nonanon)*	3,3	6,3	3,0	-	-	6,5	4,3	-	-	-	6,5	6,0
Nonanal	13	15	5,5	3,8	15	15	6,8	5,6	-	-	11	12
Octyloxiran*	-	-	1,5	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Undecen*	4,9	5,2	-	-	4,9	4,9	-	-	-	-	-	-
Undecan	3,6	4,1	1,4	0,93	3,7	4,1	-	-	-	-	4,9	6,7
Ethylhexansyre*	-	-	430	470	240	88	98	45	-	-	-	-
(Methylinden)*	-	-	-	-	-	-	4,1	4,5	-	-	-	-
Nonanol*	-	-	11	8,4	-	-	-	-	-	-	-	-
(Furfural)*	-	-	-	-	-	-	-	-	9,5	10	-	-
(Octansyre)*	-	-	13	25	-	-	21	16	8,6	14	17	15
Cyclodecan*	29	29	-	15	45	-	-	-	-	-	-	-
(Dodecen)*	-	-	4,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(decen-on)*	-	-	-	-	7,6	14	-	-	-	-	-	-
Dodecan	4,0	5,2	4,3	-	2,7	2,7	-	-	-	-	-	-
C <sub>12</sub> -C <sub>17</sub> *	-	-	-	-	-	-	-	-	1600	1900	9700	9700
(Ethylidihydro-(3H)-furanon)*	-	-	-	-	4,2	4,3	-	-	-	-	-	-
(Dihydropropyl-(3H)-furanon)*	-	-	-	-	5,7	5,5	-	-	-	-	-	-
(Butylidihydro-(3H)-furanon)	-	-	4,1	-	3,5	-	5,0	-	-	-	-	-
Tetrahydropropyl-(2H)-pyranon	-	-	-	-	-	-	5,2	-	-	-	-	-
Phthalsyre-anhydrid*	15	29	11	15	9,4	-	17	15	-	-	-	-
(3H)-isobenzofuranon*	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylnonen*	-	-	-	-	-	-	71	66	-	-	-	-
(Decansyre)*	7,5	14	13	25	16	21	23	19	6,9	12	-	-
Decanal*	-	-	-	-	30	29	3,0	-	-	-	4,3	4,0
(Undecanal)*	4,3	4,9	-	-	4,0	4,7	-	-	-	-	-	-
(Undecanol)*	-	-	4,5	5,8	-	73	34	31	-	-	-	-
(Tetradecen)*	-	-	-	-	7,6	15	4,3	4,2	-	-	-	-
Tridecan	6,8	7,4	2,1	-	-	2,1	-	-	-	-	7,2	11
Tetradecan	3,5	3,8	2,1	2,4	-	-	2,0	1,8	-	-	9,2	10
Tetradecansyre*	69	41	-	-	34	-	-	-	-	-	-	-

:- betyder mindre end detektionsgrænsen.

#: regnet overfor ekstern standard

\*: regnet overfor toluen

Tabel 6 fortsat. Vinylchlorid og VOC/SVOC opsamlet fra emissionstest udført ved 200°C. Resultaterne er angivet i mg stof emitteret pr. kg prøve. Oplysninger vedr. beregningen af de enkelte komponenter er angivet som fodnoter, de øvrige er beregnet vha. relative respons faktorer (tabel 1er). Usikkerheden på de semikvantitative resultater er 50-200% som angivet i metodebeskrivelsen. De to resultater pr. produkt angiver dobbeltbestemmelserne.

	Modellervoks – til ovn								Modellervoks – ikke til ovn			
	3		2		1		4		5		6	
(Hexyldihydro-(3H)-furanon)*	-	-	3,7	-	-	-	5,9	-	-	-	-	-
Chlordodecan*	-	-	37	7,6	-	-	59	55	-	-	-	-
(Dodecanal)*	-	-	-	-	2,5	2,6	2,9	-	-	-	-	-
Pentadecan	5,7	5,2	1,7	3,5	-	-	8,4	7,9	-	-	-	-
Methylundecan*	-	-	-	-	-	-	98	-	-	-	-	-
Dimethylundecan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,2	4,8
Cyclododecan*	-	-	2,5	-	15	21	-	-	-	-	-	-
Dodecansyre*	5,5	7,4	3,9	-	5,7	7,5	5,2	3,1	-	-	-	-
Cyclotetradecan*	-	-	-	-	-	-	15	12	-	-	-	-
Chlortetradecan*	-	-	-	-	-	-	21	19	-	-	-	-
(Pentadecanon)*	2,9	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexadecan	-	-	-	-	-	-	3,9	3,2	-	-	-	-
(Heptadecen)*	-	-	-	-	-	-	27	23	-	-	-	-
Heptadecan*	-	-	-	-	4,7	15	71	66	-	-	-	-
Dibutylphthalat#	-	-	6,0	5,6	-	0,37	4,0	5,3	-	-	-	-
Dipentylphthalat#	6,0	3,2	-	0,49	-	-	4,0	5,1	-	-	-	-
Butylbenzylphthalat#	**	**	2,6	2,6	-	0,95	930	1000	-	-	-	-
Diethylhexyladipat (DEHA)#	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2
Diethylhexylphthalat (DEHP)#	***	***	21	23	2,5	2,8	4,6	0,5	-	-	-	-
Di-n-octylphthalat#	***	***	210	230	0,7	9,9	**	**	-	-	-	-
Diisodecylphthalat+ Dinonylphthalat#	¤	¤	600	580	4,9	18	-	-	-	-	-	-
Ukendte phthalater^	3000	3100	1200	1100	835	710	2400	2700	-	-	-	-
Nonylphenol#	7,5	3,2	150	130	12	22	8,1	11	-	-	-	-
Cyclotetradecan^	9,8	9,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexadecansyre	92	82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptadecanol^	15	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethylhexansyre-decylester^	-	-	81	63	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentadecanal^	-	-	-	-	-	-	3,5	6,2	-	-	-	-
(Tetradecadien)^	-	-	-	-	-	-	7,3	10	-	-	-	-
(Glycerol tricaprylat)^	-	-	96	76	89	110	88	120	92	78	99	86
C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> multikomponent*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	420	460
Alkan*	12	12	-	-	6,8	7,5	-	-	-	-	8,9	18
Ukendt*	440	380	340	260	220	330	700	800	150	120	160	160
Sum af øvrige*	220	220	2000	1700	250	570	100	56	49	110	380	14

-: betyder mindre end detektionsgrænsen.

¤: betyder detektionsgrænsen er forhøjet til 1,0 mg/kg pga. interferens.

\*\* : betyder detektionsgrænsen er forhøjet til 4,0 mg/kg pga. interferens.

\*\*\*: betyder detektionsgrænsen er forhøjet til 9,0 mg/kg pga. interferens.

#: regnet overfor ekstern standard

\*: regnet overfor toluen.

^: regnet overfor C<sub>30</sub>

Diisodecylphthalat og diisononylphthalat er summeret i ovenstående tabel, da de ikke klart kunne adskilles chromatografisk.

#### 5.4 Resultat vurdering

Der er generelt god overensstemmelse mellem resultaterne for de påviste komponenter i produkterne fra indholdsanalyserne og de påviste komponenter i emissionen. For enkelte komponenter optræder der dog forskelle mellem resultaterne af indholdsanalysen og emissionstest. Det skyldes de forskellige betingelser under behandlingen: emissionen indeholder primært de mest flygtige forbindelser fra produkterne, samt de forbindelser der dannes og frigives under opvarmningen ved oxidation og hydrolyse.

Undertiden påvises komponenter i emissionen, der ikke kan påvises i indholdsanalysen som følge af interferens af andre komponenter. Ved emissionen ændres fordelingen i koncentrationen mellem de forskellige komponenter efter deres kemiske/fysiske parametre, primært damptryk og diffusionskoefficient. Denne ændrede fordeling kan i visse tilfælde afsløre tilstedeværelsen af komponenter, der har været tilstede i mindre mængder.

# 6 Sammenfatning og konklusioner

## 6.1 Indholdsanalyser

Der blev ikke påvist et indhold af organiske tinforbindelser eller vinylchlorid i produkterne.

Screeningen for de organiske stoffer i produkterne påviste en lang række forskellige stoffer, hvoraf hovedparten har kunnet identificeres eksakt.

For de ikke ovnhærdende produkter var indholdet af phthalater mindre end ca. 0,01%. I de ovnhærdende produkter, der alle består af PVC, er der påvist phthalater i niveauer fra 16% til 24%.

Generelt var der stor forskel på de to typer af produkter. For de ovnhærdende produkter blev der påvist et stort antal af forskellige komponenter: umættede og mættede kulbrinter, chlorerede kulbrinter, cykliske og aromatiske kulbrinter, alkoholer, syrer, phthalater osv. For de to produkter der ikke er beregnet til ovn, blev der, udover kulbrinter, påvist enkelte flygtige/semiflygtige komponenter heraf en enkelt phthalat.

## 6.2 Emissionstest

Der var en god overensstemmelse mellem indholdet af komponenter i produkterne og de komponenter, der blev påvist ved emissionstestene samt replikaterne imellem.

Der blev ikke påvist vinylchlorid i emissionen fra produkterne.

Der blev påvist flest stoffer ved testen udført ved 200°C, hvor der generelt kunne påvises de samme stoffer som påvist ved indholdsanalysen: aldehyder, ketoner, umættede og mættede kulbrinter, chlorerede kulbrinter, alkoholer, syrer, phthalater osv. Ved testene udført ved 130°C, som er den foreskrevne temperatur for hærdning af modellervoks, kunne der påvises en delmængde af stofferne fra 200°C testen. Alle stofferne forekom endvidere i en mindre mængde.

For de to ikke ovnhærdende produkter blev der påvist aldehyder, ketoner og alkaner ved 200°C, og ved 130°C blev der udelukkende påvist alkaner i emissionen.

## 7 Bilag A: Skema over købte produkter

Produkt nr.	Produkt-beskrivelse	Dato for indkøb
1	Modeller-masse til opvarmning i ovn	15/8-01 + 20/9-01
2	Modeller-masse til opvarmning i ovn	20/9-01
3	Modeller-masse til opvarmning i ovn	20/9-01
4	Modeller-masse til opvarmning i ovn	20/9-01
5	Blød modellervoks ikke beregnet til ovn	
6	Traditionel modellervoks, ikke beregnet til ovn	