

Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter

nr. 38, 2004

Kortlægning og afgivelse af kemiske stoffer i fugemasser

Nils H. Nilson, Søren Pedersen, Paul Lyck Hansen og Ivan Christensen,
Teknologisk Institut

Indhold

INDHOLD	3
FORORD	5
RESUMÉ	8
1 INDLEDNING	11
2 METODE	14
2.1 DEFINITION	14
2.2 METODE	14
2.2.1 <i>Indsamling af fugemasser og information om sammensætning</i>	14
2.2.2 <i>Fremskaffelse af datablade mv.</i>	15
2.2.3 <i>Mængder af fugemasser til privat forbrug</i>	15
2.2.4 <i>Analyser og monitoringsforsøg</i>	15
3 INDSAMLING	16
3.1 REGISTRERING AF FUGEMASSER	16
3.2 GRUPPERING AF FUGEMASSE EFTER TYPE	16
4 INDHENTNING AF DATA	18
4.1.1 <i>Sikkerhedsdatablade og informationer fra emballagen</i>	18
4.1.2 <i>Kodenumre og faresymboler</i>	21
5 KENDSKAB TIL MÆRKNING	25
5.1 SPØRGESKEMAUNDERSØGELSENS RESULTAT	26
5.2 KONKLUSIONER PÅ SPØRGESKEMAUNDERSØGELSE	27
6 MÆNGDER AF FUGEMASSER TIL PRIVAT FORBRUG	29
7 SCREENINGSANALYSER	31
7.1 ANALYSEMETODER	31
7.1.1 <i>FTIR-analyse</i>	32
7.1.2 <i>Røntgenanalyse</i>	32
7.1.3 <i>Gaschromatografi med FID og massespektrometrisk detektion</i>	32
7.2 ANALYSERESULTATER OG KOMMENTARER	32
7.2.1 <i>Infrarød spektroskopisk analyse (FTIR)</i>	33
7.2.2 <i>Røntgenanalyse</i>	34
7.2.3 <i>GC/MS-analyser</i>	38
7.2.4 <i>Analyser for formaldehyd og lavere aldehyder og ketoner</i>	38
8 KVANTITATIVE ANALYSER	40
8.1 ANALYSEMETODER	40
8.1.1 <i>Analysemetode anvendt til kvantificering af butanonoxim samt organiske opløsningsmidler ved GC-FID</i>	40
8.1.2 <i>Analysemetode anvendt til kvantificering af blødgørere ved GC-FID</i>	40
8.1.3 <i>Analysemetode anvendt til identifikation samt kvantificering af chlorparaffiner</i>	41
8.1.4 <i>Analysemetode anvendt til kvantificering af monomere isocyanater ved HPLC</i>	41

8.1.5	<i>Analysemetode anvendt til kvantificering af nonylphenoler ved GC-MS</i>	41
8.1.6	<i>Analysemetode anvendt til kvantificering af udvalgte organiske tinforbindelser ved GC/MS.</i>	42
8.2	ANALYSERESULTATER FRA DEN KVANTITATIVE ANALYSE	42
8.3	RESULTATVURDERING	43
9	EKSPONERINGS- OG MONITERINGS FORSØG	45
9.1	FORSØGSPLAN	45
9.1.1	<i>Eksponerings- og monitoringsforsøg</i>	45
9.2	ANVENDTE ANALYSEMETODER	46
9.2.1	<i>Analysemetode anvendt til kvantificering af butanon-2-oxim samt organiske opløsningsmidler ved GC-FID</i>	46
9.2.2	<i>Analysemetode anvendt til kvantificering af butanonoxim ved HPLC</i>	46
9.2.3	<i>Analysemetode anvendt til kvantificering af monomere isocyanater ved HPLC</i>	46
9.3	FORSØGSRESULTATER	47
9.3.1	<i>Resultater af eksponeringsforsøg</i>	47
9.3.2	<i>Resultater af monitoringsforsøg</i>	47
9.4	RESULTATVURDERING	48
10	REFERENCER	49
	<i>Rapporter</i>	49
	<i>Dokumentationsgrundlag</i>	49

Forord

Projektet "Kortlægning og afgivelse af kemiske stoffer i fugemasser" er udført for Miljøstyrelsen i perioden den 1. juli 2002 til den 1. december 2002. Nærværende rapport beskriver de opnåede resultater.

Projektet er udført af Teknologisk Institut, Miljødivisionen i samarbejde med Plastteknologi i Industridivisionen. Projektleder for Teknologisk Institut har været lic. scient Nils H. Nilsson, Miljødivisionen. Projektlederen har fungeret som kontaktperson hos Teknologisk Institut over for Miljøstyrelsen.

Laboratorieanalyserne af fugemasserne er sket i samarbejde med Kemiteknik og Plastteknologisk laboratorium i Taastrup. Paul Lyck Hansen, Kemiteknik, Århus har været faglig ansvarlig og koordinerende for screeningsanalyser, kvantitative analyser og eksponeringsforsøg hvor der er målt for afgivelse af flygtige organiske forbindelser. Ivan Christensen, Kemiteknik har haft ansvaret for screeningsanalyserne ved røntgenanalyse. Søren Pedersen, Plastlaboratoriet har været ansvarlig for de infrarød spektroskopiske screeningsanalyser.

Projektlederen har været ansvarlig for forbrugerundersøgelserne ved interviews i byggemarkedet. Studentermedhjælp Pernille Hoffmann har været assistent for interviewene.

Følgegruppen har bestået af Anette Ejersted, Miljøstyrelsen (formand) og Shima Dobel, Miljøstyrelsen samt Nils H. Nilsson, Teknologisk Institut.

Formålet med projektet har været at undersøge hvilke problematiske stoffer der forekommer i forskellige fugemasser der findes i detaildet på det danske marked. Endvidere har det været formålet at foretage en kortlægning af forbruget på årsbasis af gør-det-selv-folket, og belyse i hvilket omfang forbrugerne har kendskab til mærkning af produkterne herunder faresymboler og kodenumre. Endelig har det været formålet at få belyst hvilken eksponering for problematiske stoffer der finder sted i brugsfasen og for anvendelse indendørs. Projektet har omfattet tre hovedfaser: En screeningsfase, en fase hvor kendskabet til mærkning kortlægges, og en fase hvor der foretages eksponeringsforsøg.

Projektet har ikke omfattet en fuld gennemgang af lovligheden af mærkningen på alle produkter. Der vil efterfølgende blive fulgt op på denne mærkning, hvis Miljøstyrelsen skønner, at den ikke lever fuldt op til lovgivningen.

Producenter/forhandlere af de fugemasser, der indgår i rapporten har haft rapporten i høring inden offentliggørelsen. Dette har betydet følgende kommentarer til rapporten. Forhandleren af produkt 6 og 7 har skiftet leverandør af silikonefugemasserne efter rapportens færdiggørelse, det betyder, at beskrivelsen af disse fugemasser ikke er tidsvarende.

Producent af produkt 53 har oplyst, at de har skiftet leverandør, og nu forhandler en fugeskum uden indhold af klorparaffiner samt at der fra

koncernenes side nu er et krav om, at der ikke må forekomme klororganiske stoffer i deres produkter.

Resumé

Teknologisk Institut har på vegne af Miljøstyrelsen ved indkøb i detailhandelen indsamlet et bredt sortiment af fugemasser der kan købes af forbrugerne

Der er i alt indsamlet 53 forskellige typer fugemasser ved indkøb i byggemarkeder, en farvehandel, et lavprisvarehus, en indkøbsforening og i en skibsprovianteringsforretning. Fugemasserne er efterfølgende blevet grupperet i 7 grupper efter deres kemiske sammensætning.

Der er indledningsvis foretaget en række screeningsanalyser på et repræsentativt udsnit af de indsamlede fugemasser. Herefter er der foretaget kvantitative analyser som følge af informationerne fra screeningsanalyserne og oplysninger indhentet fra producenterne eller importørerne af fugemasserne. Afslutningsvis er der foretaget eksponeringsforsøg med et fugeskum og en silikonefugemasse under praksisnære forhold. Emissionerne i disse forsøg er målt ved personbåren monitorering. De analysemetoder der har været anvendt til undersøgelse af fugemasserne, har været baseret på chromatografiske og spektroskopiske metoder.

Fugemasserne er indledningsvis blevet undersøgt ved røntgenanalyse. Denne screening er udført i 2 trin. Først blev 18 prøver screenet. På baggrund af resultaterne herfra og produktblade blev der foretaget yderligere 2 analyser.

Der er herefter i screeningsfasen foretaget en infrarød spektroskopisk analyse af fugemassetyper fra et repræsentativt udsnit af prøverne. Ved denne metode kan man opnå et fingeraftryk af fugemasserne. I nogle tilfælde kan der opnås oplysninger om tilstedeværelse af blødgørere i fugemasser – eksempelvis phthalater.

Den infrarøde analyse kan give oplysninger om fugemassetypen i de tilfælde, hvor den ikke er oplyst fra leverandøren.

Et repræsentativt udsnit af fugemasserne har været screenet gaschromatografisk/massespektrometrisk (GC/MS) eller med flammeionisations-detektion (FID). Disse teknikker har været anvendt både i screeningsfasen og i den efterfølgende fase, hvor man har analyseret for specifikke stoffer kvantitativt. Ved disse analyseteknikker kan man analysere sammensætningen af flygtige forbindelser i de undersøgte fugemasser og opnå en præcis beskrivelse af sammensætningen. Det er også muligt at bestemme indhold af blødgørere i fugemasserne ved denne teknik hvis de har en vis flygtighed. Det gælder blandt andet phthalatblødgørere og chlorparaffiner.

Enkelte fugemasser er blevet analyseret ved højtryksvæskechromatografi for indhold af formaldehyd og acetaldehyd. Det har været tilfældet for prøver hvor det har været angivet at der er tilsat svampe- og bakteriedræbende additiv. Metoden er meget specifik og følsom over for aldehyder og ketoner.

Resultaterne af granskning af teksten på fugemasserne som de foreligger i detailhandlen og på de indhentede oplysninger i form af produktblade eller

sikkerhedsblade samt de udførte analyser og eksponeringsforsøg, skal nedenfor kort summeres.

For at få nærmere oplysninger om fugemassetype og sammensætning er det nødvendigt at studere enten produktblad eller sikkerhedsblad for fugemassen.

Den infrarøde spektralanalyse viste tilstedeværelse af phthalatblødgørere i en af de indkøbte akrylfugemasser og en isocyanatbaseret fugemasse. Der er ikke fundet phthalatblødgørere i fire undersøgte MS polymerbaserede fugemasser. For en enkelt fugemasse hvor det ikke af emballagen fremgik på hvilken basis den var, viste den infrarøde analyse, at det drejede sig om en akryltype.

Screeningen ved røntgenteknik for grundstoffer med atomvægt større end fluors viste at indholdet af tungmetaller i alle de undersøgte fugemasser var meget lavt. Der er i to prøver af fugeskum og en prøve af fugemasse, alle tre på isocyanatbasis, fundet chlor som grundstof i mængder på 2,4–4,2 %. Det har ved den gaschromatografiske massespektroskopiske analyse vist sig at det drejer sig om chlorparaffiner. I syv undersøgte prøver er der fundet tilstedeværelse af tin. Den prøve der indeholdt størst mængde, er blevet undersøgt ved GC/MS. Tin viste sig at foreligge som dibutyltin i denne prøve. I en vegetabilsk olie-baseret prøve er der fundet kobolt. Det er kendt at kobolt anvendes i sikkativer til denne type fugemasser.

Ved den gaschromatografiske screeningsanalyse for opløsningsmidler på 14 udvalgte prøver inden for alle typer af fugemasser er der fundet opløsningsmidler eller drivgasser. For de silikone og akrylbaserede fugemasser er det lavere alkoholer eller acetone der giver sig til kende. For de bitumen//gummibaserede typer findes der større mængder af terpentinlignende forbindelser samt xylener. I de vegetabilsk olie-baserede prøver findes der bl.a. tungere kulbrinter. I to akrylbaserede prøver er der fundet phthalatblødgørere. Det samme gør sig gældende for en silanterineret polyol (MS)- polymerbaseret type. Indholdet er senere bestemt kvantitativt. I den ene akrylfugemasse drejer det sig om 3 % dibutylphthalat og i den anden om 16 % diisononylphthalat.

I MS-polymerfugemassen er der målt 32 % diisodecylphthalat og 4 % diethylhexylphthalat (DEHP). I to fugeskum er der konstateret tilstedeværelse af chlorparaffiner. Indholdet er målt til henholdsvis 5 og 9 %. Det vurderes ud fra retentionstiderne at det drejer sig om mellemkædede typer. I en af de bitumenbaserede prøver er der påvist nonylphenoler i en mængde på 8 %.

For en af de isocyanatbaserede polyurethanskum er der fundet diphenylmetan-4,4' diisocyanat (MDI) i overensstemmelse med producentoplysningerne på sikkerhedsdatabladet.

Analyse for formaldehyd i 4 silikonefugemasser og en akrylfugemasse ved højtryksvæskechromatografi viste i fem undersøgte prøver et lavt indhold af formaldehyd og acetaldehyd, så det må konkluderes at disse prøver ikke er konserveret med formaldehydbaserede konserveringsmidler. For to prøver af silikonefugemasser fandtes et højt indhold af et stof med retentionstid som butanal. Det er senere konstateret at det stammer fra butanon-2-oxim. Analysen tyder på et potentiale for afgivelse af butanon-2-oxim ved fuld udhærdning på op til 10 %. Butanon-2-oxim dannes først under hærdningen af fugemasserne og findes kun i meget små mængder i selve produktet (få milligram per kg).

Det må konkluderes at en række af de undersøgte fugemasser indeholder eller afgiver kemiske stoffer der er på Miljøstyrelsens signalliste over uønskede stoffer. Det gælder således nonylphenoler der betragtes som problemstoffer i affaldskredsløbet, og som anses for skadelige i vandmiljøet. Endvidere butanon-2-oxim der virker sensibiliserende (R-43) og lokalirriterende (R-36) og chlorparaffiner som ønskes begrænset på grund af diffus spredning i havmiljøet. Yderligere organiske tinforbindelser som ønskes begrænset på grund af stoffernes sundheds- eller miljøfarlige egenskaber samt phthalater der ønskes begrænset på grund af deres sundhedsskadelige virkning.

Ud over de kemiske analyser der er foretaget, har Teknologisk Institut foretaget en spørgeskemaundersøgelse i to byggemarkeders afsnit for malervarer. Formålet har været at undersøge forbrugernes kendskab til klassificering af malervarer og faremærkning, forbrugsmønstre og informationer med relation til miljøet, såvel det ydre som arbejdshygiejniske forhold. Samtidig er forbruget af fugemasser til gør-det-selv-aktiviteter søgt oplyst. Ud fra undersøgelsen må det konkluderes at der i gennemsnit indkøbes ca. 2 fugemasser per "gør-det-selv-folk" per år. Men købene er ulige fordelt, idet en ud af 59 interviewede tegnede sig for 150 fugemassepatroner. Det vurderes af Fugebranchens Samarbejds- og Oplysningsråd at forbruget fordeler sig ligeligt mellem professionelle og folk der anvender fugemasser på amatørbasis. Det samlede forbrug udgør i størrelsesordenen 6.000-8000 tons.

Det fremgår af undersøgelsen at miljøhensyn spiller en rolle for valg af malervarer for langt størstedelen af forbrugerne. De fleste læser også informationerne på emballagen om den rette brug af nye typer malervarer forbrugerne ikke har prøvet før, og informationer om rengøring af værktøjer. Ud over emballagen er butikspersonalet den vigtigste informationskilde man vil gøre brug af hvis man mangler råd. Internettet er en anden informationskilde, men ikke nær så vigtig i besvarelsene.

Der bruges forholdsvis sjældent værnemidler, dog angiver en del at de anvender handsker under arbejdet.

Med hensyn til bortskaffelse fremgår det at genbrugsstationerne er meget benyttede. Ingen vil kassere rester af malervarer på anden vis end aflevering på disse stationer.

Med hensyn til mærkningskendskab er stort set alle fortrolige med de almindelige faresymboler, og de adspurgte synes at symbolerne er meget sigende på en nemt forståelig måde. Med hensyn til sikkerheds- og risikosætninger er dette et ukendt begreb for de allerfleste. Undersøgelsen har omfattet et begrænset antal forbrugere, og det er svært at slutte noget bestemt om hvorvidt mænd eller kvinder adskiller sig væsentligt i deres kendskab til malervarer eller i deres miljøbevidsthed. Anderledes forholder det sig med kodenumre (betegnet MAL-koder på fugemassepatronerne). Forholdsvis mange, ca. halvdelen af de adspurgte, svarer at de kender koderne. Men når der spørges mere konkret har de færreste svar på betydningen af cifrene før og efter bindestregen. Dog svarer en del at et lavt tal er godt.

1 Indledning

Mange af de fugemasser som anvendes professionelt i byggeriet, kan også købes i butikker der henvender sig til gør-det-selv-folket, dvs. byggemarkeder, varehuse, farvehandlere og skibsprovieringsforretninger.

Som fugemasse defineres i nærværende projekt et produkt der kan købes af forbrugerne i detailhandelen til gør-det-selv-aktiviteter i hjemmet med det formål at udfylde et mellemrum mellem faste materialer, således at der sker en fleksibel tætning mellem materialerne ved hjælp af fugen.

Fugemasser kan inddeles på forskellig vis efter hærdemekanisme, anvendelsesområde og kemisk sammensætning.

Fugemasser der sælges til forbrugerne, forekommer udelukkende som enkomponenttyper. Oftest emballeres fugemassen i form af en patron der indsættes i en patronpistol der fungerer ved hjælp af en mekanisme der via et håndbetjent greb skubber bundstykket fremad i patronen og derved doserer fugemassen gennem et tilspidset mundstykke. Fugeskum doseres til forskel herfra fra en trykbeholder hvorpå der monteres et mundstykke. Som drivgas anvendes typisk dimethylether, propan og butangas. Emballagen har også til formål at beskytte produktet mod udtørring og fugt, således at funktionsevnen bevares, og der ikke sker en polymerisering af massen før brug. Endelig benyttes emballagens yderside til at give nyttige informationer om fugemassens type, rette brug og anvendelsesområde, hårdeforløb og oplysninger om faremomenter, kodenummer mv.

Hærdning af fugemassen sker først og fremmest ved hjælp af luftens fugt. For oliebaseerede fugemasser kan hærdemekanismen være en iltning af overfladen. Ofte dannes der en hinde yderst på grund af den direkte kontakt med luftens fugt eller ilt. Herefter sker der en efterhærdning af fugen, efterhånden som fugt eller ilt diffunderer ind gennem fugen. For fugemasser der indeholder opløsningsmidler, har fordampningen af disse også indflydelse på hårdeforløbet. Endelig er de vanddispergerede fugemasser, eksempelvis på akrylbasis, afhængige af fordampning af det vandige dispergeringsmiddel.

Til de mest almindeligt forekommende fugemasser hører følgende typer:

- Silikonefugemasser
- Akrylbaseerede fugemasser
- Polyurethanbaseerede (PUR) fugeskum og -masser
- Oliebaseerede fugemasser
- Højelastiske hybrid fugemasser (Silantermineret polyol (MS-polymer)).

Silikonefugemasser er en af de mest anvendte fugemasser. Den findes i mange kvaliteter, afhængig af anvendelsesformålet. Der findes typer specielt beregnet til våde omgivelser. Disse er som regel tilsat et biocid. Andre typer er specielt flammehæmmende. Silikonefugemasserne er opbygget af silicium-oxid polymerkæder der er substitueret med organiske radikaler; typisk methyl- eller methyl- og phenylgrupper.

Polymeriseringsprocessen kan være meget kompleks, og der dannes under hærningen let flygtige forbindelser der relativt hurtigt afgasses på grund af deres flygtighed. Almindeligt kendt er fraspaltning af eddikesyre fra tværbindingsmidlet methyltriacetoxysilan. I denne type anvendes der eksempelvis tinbaserede sæber som acceleratorer for tværbindingsprocessen. Denne type silikonefugemasse anvendes hyppigt ved fugning mod glas.

Men der findes også silikonefugemasser, der hælder op ved afspaltning af neutralt reagerende flygtige bestanddele. Det kan dreje sig om methanol, ethanol eller acetone. Fraspaltning af butanon-2-oxim er meget almindelig i de neutralhærdende silikonefugemasser. I de neutralt reagerende silikonefugemasser kan der endvidere være tilsat titanforbindelser som katalysator for tværbindingen.

Det er almindeligt at anvende trifunktionelle silaner i tværbindingen. Disse kan være flygtige, og der er mulighed for eksponering i de tidligere trin af polymeriseringsprocessen. Silanerne indgår i hærdeprocessen og bliver derved forbrugt. Der kan være tilsat fyldstoffer til fugemasserne for at regulere viskositeten eller billiggøre massen.

Akrylfugemasser kan indeholde betydelige mængder opløsningsmidler, men er oftest på en vanddispergeret form. Akrylforbindelser har i den monomere form en skarp ubehagelig lugt. Som monomer byggesten anvendes typisk ethyl-, n-butyl-, 2-methoxyethyl- og 2-ethoxyethylakrylat. Under hærningen afdamper de flygtige forbindelser med en hastighed der afhænger af type, temperatur og tykkelse af fugen. Akrylater er meget polymeriseringsvillige og må som rene monomerer inhiberes, så der ikke sker en momentan polymerisation.

De vandbaserede typer må forventes at indeholde konserveringsmidler. Der kan være tilsat blødgørere, eksempelvis diisobutylphthalat, biocider samt uorganiske fyldstoffer. For de vanddispergerede akryltyper sker hærningen under afdampningen af vandet og evt. vandblandbare flygtige bestanddele.

Polyurethanfugeskum foreligger som enkomponentprodukter til gør-det-selv-formål. Polyurethan fremstilles ved reaktion mellem difunktionelle isocyanater og flerfunktionelle polyoler. Fortrinsvis anvendt monomer er MDI (diphenylmethan-4,4-diisocyanat). Polyolerne kan være polyether- eller polyesterbaserede typer. Reaktionsmekanismen for hærning af PUR består i en reaktion mellem isocyanatgrupper og alkoholgrupperne i polyolen. Reaktionen kan være ganske kompleks da alkoholgrupperne kan have forskellige placeringer, og da isocyanaterne kan foreligge som monomerer eller præpolymerer.

I enkomponent PU-fugeskum er der sket en præpolymerisering mellem diisocyanaten og polyolen, men der er stadig fri diisocyanat til stede i produktet i en vis mængde. PU-fugeskum hælder op ved hjælp af luftens fugtighed under dannelse af urinstofbroer. Fugt kan endvidere fungere som blæsemiddel, idet vand reagerer med isocyanater til ustabile carbaminsyrer der fraspalter kuldioxid i hærdeprocessen. Produkterne er opløsningsmiddelbaserede og kan indeholde toluen, xylen og ethylglycolacetat. Der kan være tilsat farvestoffer og fyldstoffer i form af talkum, titandioxid og jernoxid. Som fugtregulerende middel kan være tilsat zeolitter og som fortykningsmiddel hydrogeneret ricinusolie.

Hærdning finder sted i løbet af ca. 6–8 timer afhængig af fugt, temperatur, fugetykkelse, afdampningshastighed af opløsningsmidlerne og receptur.

De oliebaserede fugemasser er baseret på en tørrende olie og polybuten og anvendes til skjulte fuger. Der kan være tilsat nikkel og koboltkomplekser i form af sikkativer der katalyserer den oxidative tværbinding. Som fyldstof finder kridt anvendelse. Der kan være tilsat ethylenglykol som opløsningsmiddel i mængder på 10–12 %. Opløsningsmidlet vil fordampe med tiden afhængigt af temperatur, luftskifte og fugetykkelse.

Fugemasser baseret på bitumen og gummi indeholder betydelige mængder opløsningsmidler. Disse elastoplastiske fugemasser fungerer samtidig som klæber og anvendes til tætning udendørs, eksempelvis af tage.

Der findes andre elastiske fugemasser baseret på gummi, således MS-polymer der er en silantermineret polyol. MS-polymeren er højelastisk og finder anvendelse ved fugning af facader og gulve. MS-polymeren fraspalter methanol under hærdningen og kan indeholde blødgørere af phthalattypen. I brugsfasen kan der ske afdampning af silaner, som det er nævnt under silikonefugemasser.

2 Metode

2.1 Definition

Som fugemasse defineres som nævnt i indledningen et produkt, der kan købes af forbrugerne i detailhandelen til gør-det-selv-aktiviteter i hjemmet såvel inde som ude med det formål at udfylde et mellemrum mellem faste materialer, således at der sker en elastisk eller plastisk tætning mellem materialerne ved hjælp af fugen. Nogle fugemasser fungerer samtidig som klæbestoffer; det gælder de bitumenbaserede typer.

Man kan passende inddele fugemasserne i følgende hovedgrupper:

- Elastiske
- Elastoplastiske
- Plastiske.

Til de elastiske fugemasser hører silikone, polyurethan og MS-polymerbaserede typer. Akrylfugemasserne og de bitumenbaserede er elastoplastiske, og til de plastiske hører typer baseret på tørrende olier.

De elastiske typer er baseret på polymerer der er kemisk tværbundne i et løst netværk og derfor hører til materialegruppen gummi.

De elastoplastiske typer kan sammenlignes med termoplastiske elastomerer hvor tværbindingen mellem molekyllæderne ikke er kemisk, men fysisk i form af krystallinske domæner.

De rent plastiske typer kan sammenlignes med modellervoks, men er baseret på organiske polymere der ikke har tværbindinger.

2.2 Metode

Projektet har omfattet tre hovedfaser:

1. Undersøgelse af fugemassemarkedet til private og kortlægning af hvilke typer af fugemasser der kan købes i detailhandelen, samt indhentning af oplysninger om fugemasserne. I denne fase søges det klarlagt hvor stort forbruget er hos private af fugemasser og lignende produkter med indhold af problematiske stoffer. Fase 1 afsluttes med såvel screeningsanalyser, som kvantitative analyser for indhold af komponenter der anses som problematiske i relation til miljø og sundhed.
2. Fastlæggelse af hvor stort kendskabet er hos private til betydningen af produkternes mærkning.
3. Gennemførelse af eksponerings-/migrationstest på udvalgte fugemasser i henholdsvis brugs- og hærdefasen.

2.2.1 Indsamling af fugemasser og information om sammensætning

Forbrugere har adgang til at købe fugemasser i byggemarkeder, farvehandler, supermarkeder og skibsprovianteringsforretninger.

Første fase i projektet har været at indsamle fugemasser der opfylder kriterierne for fugemasser som beskrevet i afsnit 2.1. Fugemasserne er indkøbt i forskellige byggemarkeder, en farvehandel og en skibsprovianteringsforretning samt et lavprisvarehus og en indkøbsforening (LIC) for at afdække markedet så godt som muligt.

De indkøbte fugemasser er grupperet efter type/funktion.

2.2.2 Fremskaffelse af datablade mv.

For de indkøbte fugemasser er der indsamlet produktinformation i form af sikkerhedsdatablade (også kaldet leverandørbrugsanvisninger) og produktinformationsblade. Sikkerhedsdatabladene er indhentet ved at besøge producentens eller importørens hjemmeside eller ved at kontakte leverandøren eller importøren telefonisk eller pr. e-mail. I enkelte tilfælde er der fulgt op på oplysningerne ved at kontakte leverandørerne for supplerende oplysninger.

2.2.3 Mængder af fugemasser til privat forbrug

Oplysninger om mængden af fugemasser til privat forbrug er søgt indhentet ved kontakt til Fugebranchens Samarbejds- og Oplysningsråd (FSO).

2.2.4 Analyser og monitoringsforsøg

Sideløbende med indsamlingen af datablade og andre oplysninger om indholdsstoffer i fugemasse blev der foretaget screeningsanalyser af fugemasserne. Der har været to runder af screeninger. En indledende screeningsrunde og en efterfølgende runde hvor fugemasserne er blevet udvalgt til screening på baggrund af indhentede oplysninger om fugemasserne og resultaterne af de første screeningsanalyser.

Til screeningsanalyserne har der været anvendt chromatografiske og spektroskopiske analysemetoder og detektionsteknikker. Følgende analysemetoder har været benyttet: Infrarød spektroskopi (FTIR), HPLC med ultraviolet detektion, røntgenanalyse og gaschromatografi (GC) med flammeionisationsdetektion (FID) og massespektrometrisk (MS) detektion.

Analyserne har endvidere omfattet kvantitative analyser for indholdsstoffer i fugemasser der er udvalgt på baggrund af screeningsanalyserne. Endelig er der udført eksponerings- og monitoringsforsøg på en udvalgt neutralhærdende siliconefugemasse og et PU-baseret fugeskum for at undersøge hvilke dampe af flygtige forbindelser brugeren kan risikere af blive udsat for.

3 Indsamling

Der er indkøbt fugemasser fra i alt 9 forskellige butikker. Det er forsøgt at indkøbe så mange forskellige fugemasser som muligt. I hver butik er de forskellige fugemasser der er omfattet af projektet, medtaget, og dubletter er forsøgt undgået i videst muligt omfang. I nogle tilfælde er der dog bevidst blevet indkøbt to patroner af samme type af hensyn til analysearbejdet.

Der blev indkøbt i alt 62 fugemasser hvoraf nogle som nævnt er dubletter. Af de resterende fugemasser viste det sig efterfølgende, at nogle af produkterne er identiske med andre fugemasser fra hovedfabrikanten, men markedsført med et andet navn. I alt er der således indsamlet 54 forskellige fugemasser.

3.1 Registrering af fugemasser

De indsamlede fugemasser er blevet registreret i henhold til Miljøstyrelsens skema over købte produkter.

3.2 Gruppering af fugemasse efter type

De registrerede fugemasser blev inddelt i grupper efter deres kemiske sammensætning og anvendelsesformål. Grupperne og antallet af forskellige fugemasser fremgår af Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Fugemasse inddelt efter type

Gruppe	Antal
Silikonfugemasser	22
Akrylfugemasser	8
Polyurethanfugeskum – og masse	7
Vegetabilsk olie-baserede fugemasser	3
Bitumen-/gummibaserede fugemasser	5
MS-fugemasse	7
Vandopløselige silikater	2
I alt	54

Der blev indkøbt i alt 22 forskellige silikonfugemasser. Det store antal bekræfter at det er den hyppigst forekommende fugemassetype i detailhandelen. En stor del af silikonfugemasserne er tilsat svampe- og mughæmmende midler. Der skelnes ofte mellem sanitetssilikone, universalsilikone, glassilikone og byggesilikone.

Der er indkøbt otte forskellige akrylfugemasser og syv polyurethanfugeskum, når en enkelt PU-fugemasse medregnes.

Antallet af vegetabilsk olie-baserede fugemasser er tre, og af de bitumen-baserede er der fem.

Der er indkøbt i alt syv fugemasser baseret på MS-polymer. At det drejer sig om en fugemasse baseret på MS-polymer fremgår sjældent af mærkningen på selve fugepatronen, men ses af produktinformationsbladet.

Der er indkøbt to varmebestandige fugemasser der er baseret på vandopløselige silikater.

4 Indhentning af data

Oplysninger om indholdsstoffer i de indkøbte fugemasser er indsamlet fra fugemasseleverandører, fugemasseproducenter eller importører og er angivet i Tabel 4.1. De indkøbte fugemasser er produceret af ca. 13 forskellige virksomheder. Nogle er dubletter, hvorfor der kan være mindre forskelle på antallet i de forskellige tabeller.

Tabel 4.1 Producenter eller importører af fugemasser

Producent	Antal fugemasser	Bemærkninger
Bostik	10	Sikkerhedsdatablade og produktinfo tilgængelige på Internettet
Casco	10	Sikkerhedsdatablade og produktinfo tilgængelige på internettet
Danalim	10	Produkt- og sikkerhedsdatablade tilsendt pr. e-mail
Farvemøllen	5	Sikkerhedsdatablade og produktinfo tilsendt pr. e-mail
Harald Nyborg	4	Faxet sikkerhedsdatablade
Alfix	3	Produktinformation på internettet
Henkel/Loctite	2	Tilsendt information
Sika	2	Faxet leverandørbrugsanvisninger
Mira	2	Tilsendt produktinformation og sikkerhedsdatablad
SuperTex	2	Tilsendt produktinformation og sikkerhedsdatablad for PU skum
Höganäs	2	Vareinformationsblad på internettet
Hempel	1	Tilsendt produktdatablad
Juliana	1	Faxet sikkerhedsdatablad
Træ-nord	1	Produktinformation og sikkerhedsdatablad på internettet
Borup	1	Faxet sikkerhedsdatablad og produktinfo
Icopal	1	Tilsendt side af Icopal-håndbog
I alt	57	

Der er forskel på tilgængeligheden af informationer om fugemasserne. Nogle producenter har lagt sikkerhedsdatablade og/eller produktblade ud på Internettet, så de frit kan udskrives. Produktblade er informationsark med oplysninger om hvordan og til hvad fugemassen skal anvendes, og hvilke forholdsregler der skal tages under brug af produktet. Sikkerhedsdatablade, også kaldet 16 punkts-leverandørbrugsanvisninger, er information til brugerne af produkterne opbygget i 16 punkter fastlagt af Bekendtgørelse om stoffer og materialer nr. 540 af 2. september 1982 med ændringer.

Sikkerhedsdatabladene skal foreligge på produkter der sælges til erhvervsmæssig brug. De giver bl.a. informationer om sammensætning, særlige forholdsregler, uddannelseskrav samt fareidentifikation i form af faremærker samt Risiko- og Sikkerhedssætninger (R- og S-sætninger).

I de fleste tilfælde er der udarbejdet sikkerhedsdatablade.

4.1.1 Sikkerhedsdatablade og informationer fra emballagen

I det følgende er for hver fugemassegruppe specificeret hvilke oplysninger om indholdsstoffer der kunne udledes af emballagen og sikkerhedsdatabladene. Det er generelt gældende at fugemassens emballage ikke alene giver oplysninger nok til at fugemassens sammensætning kan fastslås.

Tabel 4.2 Sil ikonefugemasser

Navn	Nr.	Indhold (oplyst fra emballage/producent)	Basis
Sanitetssilikone	1	Polydimethylsiloxan, fyldstoffer, oximsilan (< 2 %). Afspalter langsomt ca. 2 % butanon-2-oxim	Silikone, mughæmmet
Sanitetssilikone	2	Polydimethylsiloxan, fyldstoffer, oximsilan (< 2 %). Afspalter langsomt ca. 2 % butanon-2-oxim	Silikone, mughæmmet
Universal silikone	3	Polydimethylsiloxan, inaktivt fyldstof, etenyltrimethoxysilan, ved hærkning dannes små mængder methanol, neutralhærdende	Silikone, antimugbehandlet
Silikone brandfugemasse	5	Dimethylpolysiloxan, methyltrimethoxysilan. Ved hærkning afspaltes methanol, 0,02 %	Silikone, brand- og røghæmmet
Silikone	6, 7*	Polydimethylsiloxan, fyldstoffer, hjælpemidler og oximo-silan-hærder. Ved hærkning dannes lille mængde butan-2-oxim. Over 150 °C dannes lille mængde formaldehyd.	Silikone, svampe- og mugafvisende
Silikone	8, 10	Polysiloxan, amorf kieseldioxid, neutralhærdende	Silikone, svamp- og mugafvisende
Silikone	9	Ikke specificeret, neutralhærdende	Silikone, svamp- og mugafvisende, angriber ikke metaller
Supersilikone	22	Polydimethylsiloxan, amorf kieseldioxid, methyl-0,0',0"-butan-2-ontrio-oximsilan (1-5 % w/w). Afspalter ved hærkning butanon-2-oxim	Allround, antimugbehandlet, korroderer ikke
Glassilikone	25	Mangler	Silikone, eddikesyrebaseret
Silikone	26	Dodecylbenzol (1-20 %), tributyltinoleat (0,1-0,25 %), oximosilan (1-20 %), siliciumdioxid (1-10 %)	Silikone med neutralt hærdesystem
Bygge vådrumssilikone	27	2-Butanonoxim-fraspaltende. Grænseværdi 25 ppm	Alkoxy-silikone tilsat fungicid
Gør-det-selv-fugemasse	38	Ingen oplysningspligtige stoffer	Vandbaseret silikone, lugtfri, indeholder fungicid
Byggesilikone	40,41	Tetrakis(2-methoxyethyl)ortosilikat, N-(3-(trimethoxysilyl)propyl-1,2ethylendiamin,2-butanon,O,O';O" (methylsilydyn)trioxim (alle < 5 %)	Silikone, neutralhærdende
Sanitetssilikone - ny kvalitet	42	Ethenyltrimethoxysilan 1-5 %. Fraspalter methanol ved hærkning	Silikone med antimugmiddel
Silikone	43	Alkyltriacetoxysilaner (< 5 %)	Pillesikker silikone, eddikesyrehærdende
Lugtfri byggesilikone	44	Oximbaseret	Silikone, neutralhærdende
Byggesilikone	45	Er rekvireret	Silikone, alkoholbaseret, neutralhærdende
Silikone	48	Dearomatiserede destillater (råolie), hydrogenbehandlede middeltunge (25-35 %), ethyltriacetoxysilan (1-5 %)	Silikone, lugt lidt af eddikesyre
Glassilikone	59	Alkyltriacetoxysilaner (< 5 %)	Eddikesyrehærdende silikone
Byggesilikone	60	Tetrakis(2-methoxyethyl)ortosilikat, N-(3-(trimethoxysilyl)propyl-1,2ethylendiamin,2-butanon,O,O';O" (merthylsilydyn)trioxim (alle < 5 %)	Silikone, neutralhærdende
Sanitetsilikone	63	2-butanon,O,O',O"- (methylsilydyn)trioxim. Underhærkning frigøres 2-butanonoxim (4,1 % maks.)	Neutralhærdende silikone, indeholder fungicid
Universal silikone	71	Acetoxysilikone	Eddikesyrebaseret silikone

*leverandør skiftet efter rapportens færdiggørelse

Tabel 4.3 Akryl fugemasser

Navn	Nr.	Indhold	Basis
Akrylfugemasse	11	Kalcium-magnesiumkarbonat, butylakrylat/styren copolymer, vand	Vandbaseret akrylfugemasse til indendørs brug
Akryltætningsmasse, inde	12	Enkomponentakryldispersion	Vandbaseret akrylfugemasse til indendørs brug
Latexmasse	16	Akrylsyreester/akrylonitril copolymer, kalcium-magnesiumkarbonat, vand	Vandbaseret akrylfugemasse til inde og udendørs tætning
Akrylfugemasse	21, 47	Blanding af akryl copolymer emulsion, uorganiske fyldstoffer og additiver	Akrylfugemasse til inde og udendørs tætning
Akrylfugemasse inde	23	Akryllatex	Vandbaseret elastoplastisk akrylfugemasse til indendørs fugning
Akrylmalerfuge inde	24	Akryllatex	Vandbaseret elastoplastisk akryllatex til indendørs brug
Akrylfugemasse	20, 37, 54, 55	Telefonisk oplyst at være akryllatex baseret, diammoniumkarbonat (1-5 %), ethylenglycol 0,5-1 %	Akryl
Akrylfugemasse	65	Vandbaseret akrylfugemasse	Vandbaseret, overmalbar plastoelastisk akrylfugemasse

Tabel 4.4 PU-fugeskum og -masse

Navn	Nr.	Indhold	Basis
Hobbyskum	39	Drivgas: Propan/butan 10-25 %, dimethylether 1-5 % Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat 5-10 %	Enkomponent-polyurethanskum (MDI-type)
PU-fugeskum	50	Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat 45-50 %, polyol 10-25 %, propan 5-15 %, butan 5-15 %, dimethylether 1-10 %	Polyurethan plus drivgasser
Fast Cure Marine Adhesive/sealant	51	Naphta (råolie), hydroafsvovlet tung 1-2,5 %, 4,4'-methylendiphenyldiisocyanat 0,1-1 %, xylen 1-2,5 %	Polyurethan
Konstruktions-fugeskum	53**	4,4'-methylendiphenyldiisocyanat 5-10 %, butan 2,5-10 %, dimethylether 2,5-10 %	Polyurethan plus drivgasser
Montage- og præcisionsskum	67	Diphenylmethan diisocyanat, isomere og homologe 30-60 %, dimethylether mindre end 10 %, butan mindre end 10 %	Polyurethan plus drivgasser
Præcisionsskum	68	Diphenylmethan diisocyanat, isomere og homologe 30-60 %, dimethylether mindre end 10 %, butan mindre end 10 %	Polyurethan plus drivgasser
PU-skum	70	Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat 45-50 %, polyol 10-25 %, tris(2-chloro-1-methylethyl)phosphat 5-15 %, propan 5-15 %, butan 5-15 %, dimethylether 1-10 %	Polyurethan og drivgas

**Leverandør skiftet efter rapportens færdiggørelse

Tabel 4.5 Oliebaserede fugemasser

Navn	Nr.	Indhold	Basis
Tætningsmasse	15	Vegetabilsk olie, calciumkarbonat, magnesiumsilikat	Plastiske, vejrrisistente, polymere, tørrende olier
Syntetisk fugemasse	35	Vegetabiliske olier og polybuten	Plastisk fugemasse baseret på olier
Plastisk fugemasse	58	Enkomponent oliebaseret, destillater (råolie), hydrogenbehandlede lette 1-5 % (benzen mindre end 0,1 %)	Oliebaseret, plastisk butylfugemasse

Tabel 4.6 Bitumen-/gummibaserede fugemasser

Navn	Nr.	Indhold	Basis
Tætningsmasse	52	Bitumenbaseret	Bitumen, olie, gummi
Tagfugemasse	30	Bitumen 25-50 %, xylener 10-25 %, naphta(råolie), hydroafsvovlet tung mindre end 2,5 %	Bitumen, gummi
Tagtætningsmasse	56, 57	Asfaltbitumen 30-60 %, mineralsk terpentin 10-30 %, destillater (råolie), hydrogenbehandlede lette 0-10 %	Gummibaseret
Taglim/tagklæber	62	Bitumen 30-60 %, White spirit/laknaphta 1-5 % Xylemer 10-30 %	
Tagkit	69	Oxideret bitumen, mineralsk fyldstof, mineralske fibre og mineralsk terpentin	Specialbitumen tilsat SBS

Tabel 4.7 MS-polymerbaserede fugemasser

Navn	Nr.	Indhold	Basis
Hybrid fugemasse	13	Silantermineret polyether, calciumkarbonat, phenolalkylsulfonsyreester, afspalter methanol ved hærdningen (< 0,2 %)	MS-polymer
Højelastisk byggefugemasse	14	Silantermineret polyol, calciumkarbonat, polyetherpolyol. Afspalter methanol ved hærdningen (< 0,2 %)	MS-polymer
Højelastisk fugemasse	28	Indeholder ikke phthalater	MS-polymer
Marine & Teknik fugemasse	31	Ikke oplyst	MS-polymer
Gulvfugemasse	32	MS-hybrid polymer, enkomponent	MS-polymer
MS 20 Polymer	46	Lugtfri, neutralt, ikke isocyanatholdigt	MS-polymer
Danaseal 20	60	MS-hybrid polymer, enkomponent	MS-polymer
Danaseal 40	64	MS-hybrid polymer, enkomponent	MS-polymer

Tabel 4.8 Silikatbaserede fugemasser

Navn	Nr.	Indhold	Basis
Brandfugemasse	4	Polymeriseret silikat	Silikater
Ovnkit	36	Vandopløselige silikater, natriummetasilikat 10-25 %	Silikater

4.1.2 Kodenumre og faresymboler

Faremærker og kodenumre er mærker der skal påføres visse kemiske stoffer i henhold til europæisk og dansk lovgivning.

Næsten alle de indkøbte fugemasser er forsynet med kodenumre. Kun et fåtal er klassificerede som farlige og skal mærkes med faresymboler. Det gælder først og fremmest de isocyanatbaserede fugeskumtyper og fugemasser samt de bitumenbaserede tætningsmasser. Med hensyn til faremærker, R- og S-sætninger stammer disse fra de oplysninger der har været tilgængelige enten som information på emballagen eller fra sikkerhedsdatablade.

Tabel 4.9 Kodenumre-koder, faremærker og R- og S-sætninger for silikonefugemasser

Navn	Nr.	Kodenummer	Faremærker	R- og S-sætninger
Sanitetssilikone	1, 2	Ikke anført på emballagen	Ingen – Der anbefales brug af beskyttelseshandsker	
Universal silikone	3	00-1	Ingen på patronen	For stoffet Etenyltrimetoxysilan anføres R10, Xn, R 20, Xi, R 38
Silikone brandfugemasse	5	00-1	Uden for fareklasse	
Silikone	6, 7*	00-1	Ikke mærkningspligtig, det oplyses at der ved hærkning dannes små mængder af stof, der kan give eksem	
Silikone	8, 10	00-1	Ikke mærkningspligtig	
Silikone	9	00-1	Ikke mærkningspligtig	
Supersilikone	22	0-1	Ikke sundhedsfarligt	For stoffet butanon-2-oxim der dannes ved hærkning, anføres Xi, R43
Glassilikone	25	Ikke anført på emballagen: Leverandør oplyser, at koden er 1-1	Ingen	
Silikone	26	0-1	Ingen	
Bygge vådrumssilikone	27	00-1	Ingen	
Gør-det-selv-fugemasse	38	00-1	Uden for fareklasse	
Byggesilikone	40, 41	00-1, 0-1	Uden for fareklasse	
Sanitetssilikone - ny kvalitet	42	00-1	Uden for fareklasse	
Silikone	43	1-1	Uden for fareklasse	
Lugtfri byggesilikone	44	0-1	Ingen på patronen	
Byggesilikone	45	00-1	Ingen på patronen	
Silikone	48	0-1 (på sikkerhedsdatablad 2-1)	Ingen på patronen eller sikkerhedsdatablad	
Glassilikone	59	1-1	Uden for fareklasse	
Byggesilikone	60	00-1,0-1	Uden for fareklasse	
Sanitetsilikone	63	0-1	Uden for fareklasse	
Universal silikone	71	00-1	Ingen på patronen	

*leverandør skiftet efter rapportens færdiggørelse

Tabel 4.7 Akryl fugemasser

Navn	Nr.	Kodenummer	Faremærker	R- og S-sætninger
Akrylfugemasse	11	00-1	Klassificeres ikke som sundhedsskadeligt	
Akrylfugemasse	21, 47	00-1	Ikke mærkningspligtig	
Akrylfugemasse	23	00-1	Uden for fareklasse	
Akryl malerfuge	24	00-1	Uden for fareklasse	
Akrylfugemasse	37, 54, 55	Ikke anført	Ingen	
Akrylfugemasse	65	00-1	Uden for fareklasse	

Tabel 4.8 PU-fugeskum og -masse

Navn	Nr.	Kodenummer	Faremærker	R- og S-sætninger
Hobbyskum	39	1-3	Xn, Sundhedsskadelig, Fx Yderst brandfarligt	R 36/37/38-42/43; S 23- 24-37-38-45-16-2
PU-fugeskum	50	1-3	Xn, Sundhedsskadelig; Fx Yderst brandfarligt	R36/37/38-42/43; S (2)- 16-23-26-36/37
Fast Cure Marine Adhesive/sealant	51	Ikke anført på patronen	Xn Sundhedsskadelig	R 42; S 23
Konstruktions- fugeskum	53**	Ingen kodenummer, kun svensk tekst på dåsen	X, flammesymbol	R 12-42
Montage og præcisionsskum	67	1-3	Xn Sundhedsskadelig, Fx Yderst brandfarligt	R 36/37/38-42/43; S 23- 36/37-45-51-2-16-21
Præcisionsskum	68	1-3	Xn Sundhedsskadeligt, Fx Yderst brandfarligt	R 20-36/37/38-42/43; S 23-36/37-45-51-56
PU-skum	70	1-3	Xn Sundhedsskadelig, Fx Yderst brandfarligt	R 36/37/38-42/43; S 82)-16-23-26-36/37

Tabel 4.9 Oliebaserede fugemasser

Navn	Nr.	Kodenummer	Faremærker	R- og S-sætninger
Tætningsmasse	15	0-1	Ingen fareklassificering	
Syntetisk fugemasse	35	00-1	Uden for fareklassificering	
Plastisk fugemasse	58	0-1	Ingen fareklassificering af produktet. Indeholder 1-5 % destillat, der har faresymbolet Xn	Destillatet på 1-5 % har som rent stof R 65, R 66

**Leverandør skiftet efter rapportens færdiggørelse

Tabel 4.10 Bitumen/gummibaserede fugemasser

Navn	Nr.	Kodenummer	Faremærker	R- og S-sætninger
Tætningsmasse	52	2-1	Brandfarlig	Kun modtaget produktblad, ingen info herom. På patron: Ved indtagelse, kontakt læge og vis denne beholder, opbevares utilgængeligt for børn
Tag fugemasse	30	3-3	Sundhedsskadelig, brandfarlig	R 10-20/21-38-40; S 24/25-36/37-46-2. NB! R 20/21-40; S 24/25-2- 51(R- og S-sætninger påført patronen i fuld tekst)
Tagtætningsmasse	56, 57	2-1	Sundhedsskadelig	R 10, R 48/20,65; S 2- 46-62-23-24
Taglim/tagklæber	62	3-3	Sundhedsskadelig, brandfarlig	R 20-36-fare for kræft ved længere tids påvirkning kan ikke udelukkes; S 24/25- 20/21-29-51 (påført i fuld tekst på patronen)
Tagkit	69	1-3	Sundhedsskadelig	R 48/20-21-40; S 24-2. Påtrykt i fuld ordlyd på patronen

Tabel 4.11 MS-polymerbaserede fugemasser

Navn	Nr.	Kodenumre	Faremærker	R- og S-sætninger
Hybridfugemasse	13	0-1	klassificeres ikke som sundhedsskadelig	
Højelastisk byggefugemasse	14	0-1	Klassificeres ikke som sundhedsskadelig	
Højelastisk fugemasse	28	00-1	Uden for fareklasse	
Marine & Teknik fugemasse	31	00-1	Uden for fareklassificering	
Gulvfugemasse	32	00-1	Uden for fareklassificering	
MS 20 Polymer	46	00-1	Ikke mærkningspligtig	
Danaseal 20	61	00-1	Uden for fareklassificering	
Danaseal 40	64	00-1	Uden for fareklassificering	

Tabel 4.12 Silikatbaserede fugemasser

Navn	Nr.	Kodenumre	Faresymboler	R- og S-sætninger
Brandfugemasse	4	00-1	Uden for fareklassificering	
Ovnkit	36	00-4	Lokalirriterende	R38-41

Isocyanater kan give allergiske hudirritationer og eksemmer. Der er derfor fastsat regler om at man ikke erhvervsmæssigt må arbejde med fugemasser der indeholder disse stoffer, medmindre man har gennemgået en særlig uddannelse. Uddannelsen fås på specialarbejderskolerne. Reglerne er beskrevet i:

- Arbejdsministeriets bekendtgørelse nr. 199 af 26. marts 1985 om epoxyharpikser og isocyanater mv. som er ændret ved Arbejdstilsynets bekendtgørelse nr. 779 af 15. oktober 1999
- Arbejdstilsynets Meddelelse. Nr. 3.01.3. Juni 1988. Erstatter januar 1986. Epoxyharpikser og isocyanater
- Arbejdstilsynets Vejledning C.0.2. Januar 2001. Sekundær udsættelse for isocyanater.

De indkøbte fugemasseskumtyper indeholder alle isocyanatmonomeren MDI, da PU skum dannes ved en polymerisering af isocyanatbaserede organiske forbindelser. Det er i disse tilfælde anført i sikkerhedsdatabladet at der er krav om særlig uddannelse af personer der anvender fugemassene i erhvervsmæssig sammenhæng.

Reglerne om kemiske produkter er relevante for fugemasser. Ifølge reglerne må fugemassen ved brug ikke udgøre en sundhedsrisiko som følge af indtagelse, indånding eller berøring med huden, slimhinderne eller øjnene. Indtagelse af større mængde fugemasse må dog anses for usandsynlig på grund af produkternes konsistens. Dette anfører flere producenter også på deres sikkerhedsdatablade.

Der er konstateret forskel i sikkerhedsdatabladene med hensyn til angivelse af mængder af eksempelvis MDI og butanon-2-oxim. Det vurderes at forskellen beror på at man i tilfælde hvor man ikke kender det eksakte indhold, skal angive mængden svarende til "worst case". For silikone nr. 48 er indholdsdeklarationen usandsynlig. Producenten er kontaktet og har erkendt at oplysningen er fejlagtig og vil blive rettet, så den stemmer med den faktiske receptur for fugemassen.

5 Kendskab til mærkning

Miljøstyrelsen har et initiativ i gang hvor man i en række projekter ser på forekomsten af kemikalier i forbrugerprodukter. I nærværende projekt om kemiske stoffer i fugemasser har Miljøstyrelsen ønsket at undersøge forbrugernes kendskab til mærkning af fugemasser og andre malervareprodukter.

I den forbindelse er der foretaget en spørgeskemaundersøgelse i henholdsvis byggemarkedet Silvan, Daugbjergvej 18, 8000 Århus og i Bauhaus, Anelystparken 16, Tilst, 8381 Mundelstrup. Interviewene er foretaget i perioden 31. oktober 2002 til den 18. november 2002. Der har været gennemført interviews i Silvan datoerne 31/10, 2/11, 4/11 og 7/11 og i Bauhaus den 13/11 og den 18/11.

Der er gennemført i alt 50 interviews. Fordelingen af svarene fordelt på tre aldersgrupper og køn er vist i Tabel 5.1.

Tabel 5.1 Svar fordelt på aldersgruppe og køn

Aldersgruppe	Mænd	Kvinder	Par M/K	Besvarelser	Antal personer
18-40 år	8	7	4	19	23
40-65 år	14	7	4	25	29
> 65 år	5		1	6	7
I alt	27	14	9	50	59

Opdeling efter aldersgrupper har været diskuteret med Danmarks Statistik. Der er ingen specielle regler for grupperinger i undersøgelser som den foreliggende. Opdelingen er foretaget bl.a. for at se om der er forskel på aldersgrupperne med hensyn til indhentning af oplysninger via internettet, og om der er en kønsbestemt fordeling i relation til personlig beskyttelse og miljøbevidsthed.

Kun ganske få har undslået sig for at deltage i interviewene med Teknologisk Institut. Ligeledes har der været stor imødekommenhed fra de to byggemarkeders side med hensyn til gennemførelse af interviews i de butiksafsnit hvor der sælges malervarer.

Spørgeskemaet der foreligger som Bilag A, har omfattet i alt 28 spørgsmål. Spørgeskemaet har været udformet, så den assistent der har forestået undersøgelsen, har kunnet uddybe spørgsmålene over for den adspurgte forbruger. Desuden har respondenterne måttet oplyse hvilken aldersgruppe han/hun skulle grupperes i.

Som det sidste spørgsmål har man skullet svare på, om man var professionel eller amatør i relation af brug af malervarer. Alle har oplyst at de anvender malervarer på amatørbasis. En enkelt oplyste at han var professionel i den forstand, at han foretog indkøb af fugemasser til brug på sin arbejdsplads.

Spørgsmålene omfattede ikke alene fugemasser, men også andre malervarer i relation til mærkning, bortskaffelse, mm. Spørgsmålene, der vedrører mængder, typer og anvendelsesområder for fugemasser, behandles ikke i dette afsnit, men i det efterfølgende kapitel.

De første spørgsmål omhandlede forbrugernes holdning til informationer på emballagen til malervarerne og om informationen var tilstrækkelig, og hvis dette ikke var tilfældet, hvor man så ville søge supplerende oplysninger. Spørgsmålene, som er listet i det efterfølgende, er ikke helt de samme som i det skema der har været anvendt til interviewene. Ændringerne er sket for overskuelighedens skyld og på baggrund af de besvarelser, der er resultatet af interviewene. Der forekommer flere svarmuligheder, som bevirker, at antal svar kan variere fra spørgeskema til spørgeskema.

5.1 Spørgeskemaundersøgelsens resultat

Spørgsmål 1: Læser du informationen på emballagen inden arbejdet påbegyndes?

Læsning af information på malervaren	Altid	Af og til	Når ny ikke-kendt vare	Aldrig
Fordeling af svarene	27	10	12	3

Spørgsmål 2: Læser du hele informationen?

Læsning af information	Hele informationen	Brugsvejledningen	Andet
Fordeling af svarene	24	19	7

Spørgsmål 3: Savner du ind i mellem informationer på malervarens emballage, eller finder du den tilstrækkelig?

Informationen	Altid tilstrækkelig	Ikke altid tilstrækkelig
Fordeling af svarene	31	19

Spørgsmål 4: Har du nogensinde tænkt på eller forsøgt at finde den manglende information på anden vis end på emballagen?

Anden information?	Ja	Nej	Af og til
Fordeling af svarene	10	32	4

Spørgsmål 5: Hvor vil du tro man kan finde supplerende oplysninger?

Sted for info	Butikspersonalet	Producenten	Internettet	Andet
Fordeling af svarene	31	4	14	3

Spørgsmål 6: Spiller miljøhensyn ind ved dit valg af malervare type?

Miljøhensyn	Ja	Af og til	Nej
Fordeling af svarene	28	11	7

Spørgsmål 7: Er miljøoplysningerne på malervarerne efter din mening tilstrækkelige? (Til lægsspørgsmål 8: Hvilke uddybende informationer savner du?)

Miljøinfo tilstrækkelige	Ja	Nej	Ved ikke	Andet
Fordeling af svarene	21	8	12	1

Spørgsmål 9: Har du kendskab til mærkningen af malervarer med kodenumre (Måleteknisk Arbejdshygiejnisk Luftbehov)?

Kendskab til kodenummer	Ja	Nej
Fordeling af svarene	22	28

Spørgsmål 10/11: Hvis du har kendskab til kodenumre, kan du da forklare betydningen af cifrene før eller efter bindestregen, og ved du hvilken talskala der benyttes?

Cifrenes betydning	Ja	Nej	Delvis
Fordeling af svarene	6	28	14

Spørgsmål 12 og 13: Kender du til fareklassificering af kemiske produkter, herunder malervare produkter, og kan du forklare eller gætte betydningen af disse faresymboler?

Fareklassificering	Kender	Kender ikke	Kender delvis
Fordeling af svarene	46	3	1

Spørgsmål 14: Har du kendskab til R- og S-sætninger som bruges til at informere om et produkts farlighed og forholdsregler ved omgang med produktet? (R = risikoangivelse, S = sikkerhedsforskrifter)

R- og S sætninger	Kender	Kender ikke	Kender delvis
Fordeling af svarene	5	42	2

Spørgsmål 15: Hvis du fik brug for at vide mere om de omtalte mærkningssystemer (kodenumre og farekoder), hvor ville du da søge oplysningen?

Info-søgning	Butikspersonale	Internettet	Andet
Fordeling af svarene	36	12	1

Spørgsmål 16: Beskytter du dig selv under udførelsen af malerarbejdet?

Beskyttelse	Aldrig	Af og til	Aldrig	Afhænger af produktet
Fordeling af svarene	9	8	1	34

Spørgsmål 17: Følger du informationen på emballagen med hensyn til at beskytte dig selv under arbejdet?

Følges informationen	Aldrig	Af og til	Aldrig	Afhænger af arbejdets omfang
Fordeling af svarene	18	6	4	34

Spørgsmål 18: Hvordan rengør du pensler og hjælpeværktøjer efter endt brug?

Rengøring	Ingen	Vand (sæbe)	Opløsningsmidler	Efter vejledning
Fordeling af svarene	1	31	10	31

Spørgsmål 19: Hvordan beskytter du dig under rengøringen?

Beskyttelse	Ingen	Handsker	Andet
Fordeling af svarene	22	19	5

Spørgsmål 20, 21 og 22: Hvad gør du ved emballagen, når den er tom? Hvad gør du ved malerverer, der ikke er brugt helt op, men er blevet for gamle? Hvad gør du ved opløsningsmidler til rengøring efter endt brug?

Bortskaffelsesmåde	Genbrugsstationen	Dagrenovationen	Miljøbil	Andet
Tom emballage	23	14	2	2
Gamle malerverer	42	8	2	1
Opløsningsmidler	21			19

5.2 Konklusioner på spørgeskemaundersøgelsen

Det fremgår af undersøgelsen, at miljøhensyn spiller en rolle for valg af malerverer for langt størstedelen af forbrugerne. De fleste læser også informationerne på emballagen om den rette brug af nye typer malerverer de ikke har prøvet før og informationer om rengøring af værktøjer. Ud over emballagen er butikspersonalet den vigtigste informationskilde, man vil gøre brug af, hvis man mangler råd. Internettet er en anden informationskilde, men ikke nær så vigtig i besvarelserne. Med hensyn til hvilke adresser på nettet man vil søge, er der meget få der nævner en konkret adresse. Flere nævner Google som søgemaskine og angiver, at man vil bruge søgeord for at finde oplysningerne. Få nævner producenten, og ingen nævner Arbejdstilsynets eller Miljøstyrelsens hjemmeside.

De som angiver at der mangler miljøinformationer, kan ikke svare konkret på, hvad de så mangler. En enkelt efterlyste dog information om bortskaffelse efter brug.

Der bruges forholdsvis sjældent værnemidler, dog angiver en del, at de anvender handsker under arbejdet.

Med hensyn til bortskaffelse fremgår det, at genbrugsstationerne er meget benyttede. Ingen vil kassere rester af malervarer på anden vis end aflevering på disse stationer. En del anvender indsamlingssystemet for dagrenovation til at komme af med tom emballage. Med hensyn til opløsningsmidler afleverer halvdelen af respondenterne disse til en genbrugsstation. De øvrige lader opløsningsmidlet fordampe eller hælder det ud. En enkelt angiver, at det hældes i kloakken.

De fleste svarer at man anvender vand eller sæbevand til rengøring af pensler. Det tyder på at flertallet anvender vandbaseret maling til "gør det selv" formål.

Med hensyn til mærkningskendskab er stort set alle fortrolige med de almindelige faresymboler, og de adspurgte synes, at symbolerne er meget sigende på en nem forståelig måde. Anderledes forholder det sig med kodenumre. Forholdsvis mange, ca. halvdelen af de adspurgte, svarer, at de kender koderne. Men når der spørges mere konkret, har de færreste svar på betydningen af cifrene før og efter bindestregen. Dog svarer en del at et mindre tal er godt.

Med hensyn til risiko- og sikkerhedssætninger kender de adspurgte ikke begrebet, men forelagt eksempler på ordlyden af R- og S-sætningerne er der en bedre genkendelse af advarsler og anbefalinger vedrørende omgang med produkterne. Undersøgelsen har omfattet et begrænset antal forbrugere, og det er svært at slutte noget bestemt om mænd eller kvinder adskiller sig væsentlig i deres kendskab til malervarer eller i deres miljøbevidsthed ved køb eller omgang med malervarer. Der er forholdsvis mange kvinder med i interviewene, hvilket antyder, at malerarbejde er et af de "gør det selv" job, hvor begge køn er pænt repræsenteret. Der kan heller ikke slutes noget om forskelle mellem de tre aldersgrupperinger med hensyn til viden om mærkning og miljøhensyn. Dog er der en klar tendens til at respondenter fra den yngste gruppering vil anvende internettet som informationskilde langt hyppigere end grupperne over 40 år.

Samlet må der tages forbehold for at drage for vidtgående konklusioner af spørgeskemaundersøgelsen, da det er et meget begrænset antal personer, der har været interviewet.

6 Mængder af fugemasser til privat forbrug

Mængden af fugemasser til privat brug er søgt oplyst ved henvendelse til Fugebranchens Samarbejds- og Oplysningsråd (FSO). Det har ikke været muligt at få eksakte tal, men man mener at forbruget i Danmark fordeler sig ligeligt mellem private og professionelle brugere. Dette har været forelagt en enkelt af producenterne der fandt fordelingen meget sandsynlig. Man skønner at der af forbrugerne anvendes i gennemsnit tre patroner på et år. Ifølge Ref. 1 var forbruget af fugemasser i Danmark i 1996 på 6.000 – 8.000 tons. Når det er svært at komme tættere på et nøjagtigt tal, skyldes det, at der i statistikken indgår andre malervarer. Såfremt fordelingen er ligelig mellem forbrugerne og det professionelle marked, udgør forbrugernes andel skønsmæssigt 3.000 – 4.000 tons på årsbasis.

Fra spørgeundersøgelsen kan følgende supplerende oplysninger udledes, idet der gøres opmærksom på at interviewet har omfattet i alt 50 interviews og 59 personer.

Spørgsmål A: Har du inden for de seneste tre år købt og anvendt fugemasser?

Til dette spørgsmål er der modtaget 27 bekræftende svar og 19 benægtende ud af de 50 interviews.

Til spørgsmål B: Hvor der spørges om det har været til indendørs eller udendørs brug eller både og, er der opnået følgende fordeling:

Brugsområde	Inde	Ude	Både og
Fordeling af svarene	15	9	8

Til spørgsmål C om mængder af fugemasser der har været indkøbt inden for de seneste tre år fordeler svarene sig som følger:

Antal patroner	1	3	10	Over 10
Fordeling af svarene	4	14	5	5

I rubrikken "over 10 patroner" angiver en enkelt forbruger at tallet er 150, heraf bruges en del professionelt og en del privat.

Til spørgsmål D hvor der spørges om man kan huske hvilke type fugemasse/skum der har været indkøbt, er svarene næsten ligelig fordelt på akryl- og silikonefugemasse. I to tilfælde har det været polyurethanfugeskum.

Til spørgsmål E hvor der spørges til anvendelsesformålet, nævnes følgende brugssteder: Vinduer, døre, fodlister, bad, bruser, toilet, afløb, fliser, akvarium og tagdækning.

Løseligt opgjort er der registreret et forbrug over tre år for de 59 adspurgte forbrugere af størrelsesordenen 300 patroner à 300 ml. Det svarer til 100 patroner pr. år eller rundt regnet to patroner pr. år pr. forbruger. Det er en patron mindre end FSO skønner, men ikke væsentligt forskellig herfra. Forbruget er dog uensartet fordelt på forbrugerne, når det påtænkes, at en

enkelt af de interviewede tegner sig for halvdelen af det registrerede forbrug (150 patroner).

7 Screeningsanalyser

Sideløbende med dataindsamlingen for de indkøbte fugemasser er der foretaget screeningsanalyser dels i form af indledende screeningsanalyser, dels i form af nye screeninger som opfølgning på den indsamlede information i form af produktinformationsblade og sikkerhedsdatablade samt resultaterne af den indledende screening. Både i screeningsfasen og i opfølgningsfasen er der anvendt kromatografiske og spektroskopiske metoder, så resultaterne af begge faser behandles under et i dette kapitel.

De udvalgte screeningsanalyser er sammensat ud fra fugemassetype og informationer der er indhentet fra producenter og importører.

Den infrarød spektroskopiske (FTIR) karakterisering af fugemassene er sket efter afdampning af fortyndingsmediet enten i form af vand eller i form af organiske opløsningsmidler. Ved den infrarøde analyseteknik er det muligt at få et fingeraftryk af selve fugemassetypen og i nogle tilfælde af tilsatte blødgøringsmidler.

Der er endvidere udført grundstofanalyse ved hjælp af screening ved røntgen-detektion efter samme mønster som beskrevet for FTIR-analysen. Ved denne analyse bestemmes tilstedeværelse af eventuelle tungmetaller eller andre grundstoffer af relevans, eksempelvis chlor. Metoden giver ikke oplysninger om, i hvilken kemisk forbindelse grundstoffet optræder.

For de fugemassetyper, der indeholder opløsningsmidler er der foretaget en gaschromatografisk screening med flammeionisationsdetektion. Screening af de samme prøver er endvidere sket ved gaschromatografisk/massespektrometrisk (GC/MS) teknik for at bestemme andre flygtige komponenter eksempelvis blødgørere og monomerer.

Udvalgte fugemassetyper er screenet for tilstedeværelse af evt. formaldehyd tilsat som konserveringsmiddel ved en højtryksvæskrokromatografisk analyse. Analysen er sket efter ekstraktion og derivatisering med dinitrophenylhydrazinreagens.

7.1 Analysemetoder

I det følgende gives en beskrivelse af de analysemetoder, der er anvendt.

Detektionsgrænser for de forskellige analyseteknikker er meget afhængig af hvilke forbindelser, der analyseres for, interfererende komponenter samt hvilken metode der anvendes. I Tabel 7.1 angives erfaringsbaserede og typiske detektionsgrænser for de anvendte analyser.

Tabel 7.1 Erfaringsbaserede detektionsgrænser

Stof	Detektionsgrænse	Usikkerhed % rel.
Organiske forbindelser ved GC/MS	0,001 W/W %	10
Grundstofanalyse ved røntgenanalyse	0,0005 W/W %	10
Formaldehyd ved HPLC	0,0001 W/W %	10
Phthalater	0,2-1 µg/g	10
Isocyanater	0,1 W/W %	-

7.1.1 FTIR-analyse

Analysen er sket med et Nicolet Magna 550 Fourier Transform Infrarød spektrometer. Fugemasserne er ekstraheret i ca. 24 timer med dichlormethan, inddampet og blandet med kaliumbromid, der er presset til tablet og indsat i strålegangen.

7.1.2 Røntgenanalyse

Analysen er udført på et bølglængde-dispersivt Phillips PV 2400 instrument. Analysen er udført direkte på fugemasseprøven uden forbehandling. For PU-skum er der dog først sket en opskumning af prøven, og for de øvrige er der sket en afdampning af flygtige forbindelser, og afdampningsmængden er bestemt. Instrumentet udskriver direkte grundstofsammensætningen af prøven.

7.1.3 Gaschromatografi med FID og massespektrometrisk detektion

7.1.3.1 Headspaceanalyser

Princippet i analyserne er følgende: En delmængde af fugemasseprøven anbringes i et hætteglas med teflonbelagt låg og opvarmes til 110 °C i en time. Herefter udtages en gasprøve med gastæt sprøjte som analyseres ved kapillar gaschromatografi kombineret med FID-detektion.

7.1.3.2 Andre GC/MS-analyser

De organisk baserede fugemasser blev opløst i dichlormethan og de vandbaserede i vand efterfulgt af en pentanekstraktion.

7.1.3.3 Højtryksvæskechromatografisk (HPLC) analyse for formaldehyd

HPLC-analysen for formaldehyd blev udført på et HP 1100 instrument med diodearraydetektor. Analysen blev gennemført efter omdannelse af formaldehyd til et dinitrophenylhydrazon-derivat.

Adskillelse skete på en RP 18 kolonne, 25 cm × 4,6 mm.

Som mobil fase anvendtes en tetrahydrofuran, acetonitril og vandgradient. Detektionsbølglængde 360 nm.

Prøveforberedelse skete ved ekstraktion med dichlormethan og heptan i forholdet 30/70 volumendele efter derivatiseringen. Ekstraktet blev vasket chloridfrit, og opløsningen inddampedes på rotationsfordamper. Inddampningsresten opløstes i acetonitril og injiceredes på chromatografen.

7.2 Analyseresultater og kommentarer

I det følgende gennemgås resultaterne af de forskellige screeningsanalyser.

7.2.1 Infrarød spektroskopisk analyse (FTIR)

I første screeningsrunde er der udført FTIR-analyse på i alt 11 fugemasser. Fugemasserne er valgt ud således, at der kunne ske en screening for blødgøringsmidler. Derfor er det fortrinsvis akryl- og MS-hybridtyperne der har været undersøgt. Silikone er medtaget, da det er den mest almindeligt anvendte fugemassestype. Endvidere indgik en enkelt PU-baseret fugemasseforsegler. Metoden er især egnet til at fastslå hvilken type blødgører, der er anvendt. Det gælder især for phthalatblødgørere, som har en karakteristisk karbonylabsorption. Til screening for chlorparaffiner er metoden ikke særlig egnet. Resultaterne fremgår af Tabel 7.2.

Tabel 7.2 FTIR-resultater sammenholdt med oplysninger på datablad for screenede fugemasser

Navn	Nr.	Indhold fra oplyste data	Basis	FTIR
Brandfugemasse	5	Dimethylpolysiloxan, methyltrimethoxysilan. Ved hærkning afspaltes methanol, 0,02 %	Silikone	Ekstraktet består af silikone. Ingen absorptioner fra andre komponenter
Sanitetssilikone	63	2-butanon, O,O',O"- (methylsilydyn)trioxim. Underhærkning frigøres 2-butanonoxim (4,1 % maks.)	Silikone	Ekstraktet består af silikone. Ingen absorptioner fra andre komponenter
Akrylmasse	11	Kalcium-/magnesiumkarbonat, butylakrylat/styrencopolymer, vand	Akryl	Blødgøreren tolkes som phthalatblødgør
Akryltætningsmasse, indendørs	12	Enkomponent, vandbaseret akryllatexmasse	Akryl	Blødgøreren tolkes at være en benzoattype
Akrylfugemasse	21	Blanding af akrylcopolymeremulsion, uorganiske fyldstoffer og additiver	Akryl	Blødgøreren tolkes til at være en blanding af polyisobuten og en "ester"
Teknisk avanceret polymerfugemasse	54	Akryllatexbaseret, diammoniumkarbonat (1-5 %), ethylenglycol 0,5-1 %	Telefonisk meddelt at være på akrylbasis af importøren	Polymeren tolkes som akryltype. Indeholder ikke phthalat. Der ses kun akrylabsorptioner
Hybrid byggefuge	13	Silantermineret polyether, kalciumkarbonat, phenolalkylsulfonsyreester, afspalter methanol ved hærkningen (mindre end 0,2 %)	MS-polymer	Blødgøreren tolkes at være en "langkædet", evt. flervalent alkohol
Byggefuge	28	Indeholder ikke phthalater	MS-polymer	Blødgøreren tolkes at være en "langkædet", evt. flervalent alkohol
Marine og teknik	31	Ikke oplyst	MS-polymer	Blødgøreren tolkes at være en "langkædet", evt. flervalent alkohol
Gulvfugemasse	32	MS-hybrid polymer, enkomponent	MS polymer	Blødgøreren tolkes at være en "langkædet", evt. flervalent alkohol
Fast cure Marine Adhesive/sealant and Bedding Compound	51	PU-enkomponent	Methylendiphenyldiisocyanat (MDI)	Blødgøreren tolkes som phthalatblødgør

7.2.2 Røntgenanalyse

Der blev i første omgang udført røntgenanalyser på 18 fugemasser. Fugemassene er udvalgt på tværs af fugemassetyperne for at give et repræsentativt billede. Desuden er der efter første screeningsrunde udført endnu to røntgenanalyser for indhold af chlor. De samlede resultater fremgår af Tabel 7.3.

Grundstofferne magnesium, silicium og kalcium forekommer i nogle af prøverne i ret høje mængder. Det skyldes tilstedeværelse af uorganiske fyldstoffer, eller at fugemasserne er baseret på uorganisk silikat. I nogle af prøverne er der konstateret indhold af chlor i procentmængder. Disse prøver indgår i GC/MS-screeningen for chlorparaffiner. I nogle af prøverne er der konstateret mindre mængder af tin. Den prøve hvor indholdet var størst, blev udvalgt til GC/MS-screening for organotinforbindelser. Der er ikke konstateret andre tungmetaller end kobolt. Kobolt er kendt som komponent i sikkativer til hældende vegetabiliske olier.

Table 7.3 Resultat af røntgenanalyse i vægtprocent (efter lufttørring 24 timer)

Produkt	ID-nr.	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Sn	Zn	P	S	Cl	Na	K	Fe	Co	Vægttab
Silikonefugemasser																
Silikone	8	< 0,001	< 0,001	17	6,3		0,011									1,4
Gør-det-selv-fugemasse	38	< 0,001	< 0,001	22	19		0,012									6,6
Silikone	48	< 0,001	0,016	23	0,001	0,46	0,006									1,9
Akrylfugemasser																
Latexmasse	16	6,6	0,17	0,79	12											4,7
Akrylfugemasse	21	5,8	< 0,001	0,080	15						2,3					5,7
Akrylfugemasse	23	5,7	0,20	0,79	10											5,7
Akrylmalerfuge	24	6,8	0,20	3,0	11											7,5
Akrylfugemasse	55	< 0,001	0,05	1,0	0,002	2,0		0,70								16,5
PU-fugeskum og -masse																
PU-fugeskum	50	< 0,001	< 0,001	0,039	< 0,001						4,2					3,1
Fast Cure Marine Adhesive/sealant	51	< 0,001	< 0,001	0,014	6,6		0,004				2,4					0,8
Præcisions-skum	68	< 0,001	< 0,001	0,082	< 0,001						4,1					-
Vegetabilsk olie-baserede fugemasser																
Syntetisk fugemasse	35	0,15	0,023	0,030	16	1,1			0,0016	0,016	< 0,001			0,029	0,015	0,2
Butimengummi-baserede masser																
Tagfugemasse	30	0,78	2,6	5,8	0,31					1,1						7,1
Tætningsmasse	52	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	0,015				1,5						1,9

Produkt	ID-nr.	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Sn	Zn	P	S	Cl	Na	K	Fe	Co	Vægttab
Tagtætningsmasse	57	0,06	3,5	4,1	3,3	0,18				2,1						2,1
MS 2-fugemasse																
Marine Teknik-fugemasse	31	0,082	< 0,001	0,48	12		0,093									0,4
Gulvfugemasse	32	0,25	< 0,001	0,73	10		0,065									0,4
MS 20 Polymer	46	0,11	0,11	0,99	11		0,12									0,6
Silikatbaserede fugemasser																
Brand-fugemasse	4	< 0,001	4,9	21	0,010							4,1	0,26			3,1
Ovnkit	36	0,11	3,0	34	0,034							3,8				6,9

7.2.3 GC/MS-analyser

Analyser ved GC/FID og GC/MS er i screeningsfasen udført på i alt 14 forskellige af de indsamlede fugemasser for at screene for flygtige bestanddele, det vil sige opløsningsmidler, monomerer og blødgøringsmidler. Resultaterne af screeningen ses i Tabel 7.4.

Tabel 7.4 Resultater fra GC/FID sammenholdt med oplysninger på datablad for screenede fugemasser

Navn	Nr.	Indhold	Basis	GC/FID	GC/MS
Silikonfugemasse	26	Dodecylbenzol (1-20 %), tributyltinoleat (0,1-0,25 %), oximosilan (1-20 %), siliciumdioxid (1-10 %)	Silikone	Iso-propanol, iso-butanol, n-butanol	Silikonforbindelser
Bygge vådrumssilikone	27	Butanon-2-oxim fraspaltende	Silikone	Methanol, ethanol, toluen	Silikonforbindelser
Bygge-silikone	44	Sikkerhedsdatablad er rekvireret, men ikke modtaget	Silikone	Ethanol	Silikonforbindelser
Akrylfugemasse	11	Kalcium-/magnesiumkarbonat, butylakrylat/styren copolymer, vand	Akryl	Iso-propanol, iso-butanol, n-butanol	Phthalat-blødgørere, isomere benzamider
Akrylfugemasse	65	Vandbaseret akrylmasse	Akryl	Acetone, n-butanol	Diisononylphthalat, xylene
Elastisk fugemasse	37	Telefonisk oplyst at være akryllatexbaseret, ammonium-karbonat (1-5 %), ethylenglycol 0,5-1 %	Akryl	Acetone, tert-butanol, ethanol, methanol, n-butanol	Mange ikke identificerede komponenter
Fugeskum	50	Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat 45-50 %, polyol 10-25 %, propan 5-15 %, butan 5-15 %, dimethylether 1-10 %	PU	Drivgasser	MDI, muligt indhold af chlorparaffiner, xylene
Fugeskum	53**	4,4'-methylendiphenyldiisocyanat 5-10 %, butan 2,5-10 %, dimethylether 2,5-10 %	PU	Drivgasser	MDI, muligt indhold af chlorparaffiner
Fugeskum	67	Diphenylmethan diisocyanat, isomere og homologe 30-60 %, dimethylether mindre end 10 %, butan mindre end 10 %	PU	Drivgasser, acetone, isopentan	MDI
Oliebaseret fugemasse	15	Vegetabilsk olie, kalciumkarbonat, magnesiumsilikat	Modificeret vegetabilsk olie	Drivgas	Terpentinlignende, tungere kulbrinter
Syntetisk fugemasse	35	Vegetabiliske olier og polybuten	Mod. vegetabilsk olie	Isomere C5 kulbrinter, drivgas, butoxyethanol	Tungere kulbrinter
Vandtæt tætningsmasse	52	Bitumenbaseret tætningsmasse	Bitumen, olie, gummi	Toluen	Terpentinlignende, xylene
Elastisk bitumen fugemasse	62	Bitumen 30-60 %, White spirit/laknaphta 1-5 % Xylene 10-30 %	Bitumen, kunstgummi	Acetone, isopropanol	Terpentinlignende, xylene, nonylphenoler
MS-fugemasse	46	Lugtfri, neutralt, ikke isocyanatholdigt	MS-polymer	Drivgasser, acetone, methanol, butoxyethanol	Kulbrinter, to isomere phthalat-blødgørere

**leverandør skiftet efter rapportens færdiggørelse

7.2.4 Analyser for formaldehyd og lavere aldehyder og ketoner

Der er foretaget screening for formaldehyd og lavere aldehyder og ketoner i fem udvalgte fugemasser; silikonetyperne 2, 7 og 9, akrylfugemasse nr. 16 og "gør-det-selv-fugemasse" nr. 38. Prøverne er valgt ud fordi det angives at de er tilsat antimugmidler eller kan anvendes udendørs eller i våde rum.

Indholdet af de fundne aldehyder og ketoner er meget lavt i prøverne. Det ligger i intervallet 1-30 mg pr. kg fugemasse. Dog findes der et meget stort indhold af en forbindelse der ifølge retentionstiden kunne være butanal. Det gælder for prøverne silikone nr. 2 og 7. Indholdet i de to prøver er af størrelsesordenen 90-100 g pr. kg svarende til 9-10 %. Da begge typer er butanon-2-oximfraspaltende, er den mest sandsynlige forklaring at det er denne komponent der er tale om. Det er senere konstateret at butanon-2-oxim giver en retentionstid ved HPLC svarende til butanal. Den konstaterede mængde er større end angivet af producenten. Det er ikke muligt på det foreliggende grundlag at angive årsagen til forskellen i mængde.

Det må ud fra HPLC analysen sammenfattende konkluderes at de antimugmidler der anvendes i de undersøgte fugemasser, ikke er baseret på formaldehyd eller formaldehydderivater.

8 Kvantitative analyser

På baggrund af screeningsanalyserne og de oplysninger der var tilgængelige for de i screeningsfasen undersøgte fugemasser, blev der udvalgt 8 fugemasser og to fugeskum for kvantitativ analyse. Det fremgår af den nedenstående tabeller hvilke fugemasser og fugeskum, der blev valgt ud til den kvantitative analyse, og hvilke stoffer der er blevet analyseret for samt de fundne resultater. Valget er i samråd med Miljøstyrelsen sket på baggrund af indhentet information og resultatet af screeningsanalyserne.

8.1 Analysemetoder

Der er benyttet nedenstående analysemetoder til de kvantitative analyser.

Usikkerheden på de udførte analyser er mindre end $\pm 10\%$.

Detektionsgrænsen for de anvendte analysemetoder er beskrevet under de enkelte resultater. I forbindelse med kalibreringen af analysemetoden er der anvendt standardmaterialer. Standardmaterialerne er kemiske stoffer med en kendt renhedsgrad/koncentration (fortrinsvis p.a.-kvaliteter).

8.1.1 Analysemetode anvendt til kvantificering af butanonoxim samt organiske opløsningsmidler ved GC-FID

0,2-1,5 g prøve afvejes i 50 ml headspaceglas som tilsættes 2 μ l MIBK som intern standard. Glasset opvarmes til 110 °C i 60 min. 0,2 ml af headspace udtages med opvarmet sprøjte og analyseres gaskromatografisk ved GC-FID. I forbindelse med kvantificeringen er der anvendt standardmateriale for de identificerede komponenter.

Instrument: HP 5890
GC-kolonne: DB-1, 30 m x 0,32 mm id, d_f 3 μ m
Injektor: Split/splitless i split-mode 1:25 N₂, temp. 250 °C
Carrier: He, konstant flow: 2 ml/min.
Ovn: 40 °C i 5 min., 5 °C/min. til 210 °C, hold i 10 min.

8.1.2 Analysemetode anvendt til kvantificering af blødgørere ved GC-FID

3-5 g prøve afvejes og opløses i 10 ml dichlormethan indeholdende intern standard o-terphenyl. Opløsningen analyseres gaskromatografisk ved GC-FID. I forbindelse med kvantificeringen er der anvendt standardmateriale for de identificerede blødgørere.

Instrument: Thermo Finnigan GC, Trace 2000
GC-kolonne: Restek RTX-5 w/integra, 5 + 15 m x 0,25 mm id, d_f 0,25 μ m
Injektor: Split/splitless i split-mode 1:20, 2 μ l inj., temp. 275 °C
Carrier: He, konstant flow: 1 ml/min.
Ovn: 80 °C i 1 min., 15 °C/min. til 300 °C, hold i 5 min.

8.1.3 Analysemetode anvendt til identifikation samt kvantificering af chlorparaffiner

2-4 g prøve afvejes og opløses i 20 ml acetone. Opløsningen filtreres gennem 0,45 µm mini-uniPrep. Filtratet er dernæst analyseret ved gaskromatografisk ved hhv. GC-MS-NCI samt GC-FID. I forbindelse med kvantificeringen er der anvendt standardmateriale fra Fluka Chemica: 25720, Cas. No. [85422-92-0].

Ifølge reference 2 er dette Cas. nr. synonymt med paraffinolie og hydrocarbonolie, chloro. Det er ikke specifikt, om det drejer sig om en kort-, mellem- eller langkædet chlorparaffin. Ifølge Fluka er chlorindholdet i den aktuelle prøve 60 %.

8.1.3.1 GC-MS-NCI

Instrument: HP, GC 6890, MS 5973
GC-kolonne: RTX-5 Silms, 25 m x 0,25 mm id, d_f 0,25 µm
Injektor: Split/splitless i split-mode 1:10, 1 µl inj., temp. 300 °C
Carrier: He, konstant tryk: 6 psi
Ovn: 40 °C i 1 min., 15 °C/min. til 280 °C, hold i 10 min.

8.1.3.2 GC-FID

Instrument: HP, GC 5890
GC-kolonne: CB-Sil 5 CB, 25 m x 0,25 mm id, d_f 0,25 µm
Injektor: Split/splitless i splitless-mode, 1 µl inj., temp. 310 °C
Carrier: He, constant flow 1 ml/min.
Ovn: 40 °C, 20 °C/min. til 300 °C, hold i 15 min.

8.1.4 Analysemetode anvendt til kvantificering af monomere isocyanater ved HPLC

Der er til analysen anvendt en modificeret OSHA-metode No. 47. Ca. 5 g prøve afvejes og opløses i 20 ml DMSO. Monomeren derivatiseres med 1-(2-pyridyl-piperazin). Der foretages en inddampning til tørhed og renopløsning i mobilfase. Opløsningen analyseres ved HPLC med fluorescence detektion. I forbindelse med kvantificeringen er der anvendt standardmateriale fra Sigma Aldrich: 25,643-9, Cas. No. [101-68-8], katalog nr. 25, 643/9 (98 % renhed).

Instrument: HPLC: PE series 410,
Detektor: Hitachi F 1080, 240 nm Ex. og 370 nm Emi.
Kolonne: 5 µm Hypersil ENV 250 x 4,6 mm
Injektor vol: 10 µl
Mobil fase: 40 % acetonitril/60 % ammoniumacetat, pH 6
Flow: 1,4 ml/min.

8.1.5 Analysemetode anvendt til kvantificering af nonylphenoler ved GC-MS

3-5 g prøve afvejes og opløses i 10 ml dichlormethan indeholdende intern standard o-terphenyl. Opløsningen analyseres gaskromatografisk ved GC-MS. I forbindelse med kvantificeringen er der anvendt standardmateriale fra Sigma Aldrich: 29,085-8 Cas. No. [104-40-5].

Instrument: HP, GC 5890 series II, MS 5971
GC-kolonne: CP-Sil 5 CB, 25 m x 0,25 mm id, d_f 0,25 µm
Injektor: Split/splitless i splitless-mode, 2 µl inj., temp. 275 °C
Carrier: He, konstant tryk: 11 psi

Ovn: 35 °C i 1 min., 15 °C/min. til 280 °C, hold i 18 min.

MS-polymer er analyseret for indhold af organotinforbindelser ved nedenstående metode.

8.1.6 Analysemetode anvendt til kvantificering af udvalgte organiske tinforbindelser ved GC/MS.

En afvejet prøvemængde (ca. 0,3 g) blev ekstraheret med et organisk solvent efter tilsætning af intern standard.

Ekstraktet blev derivatiseret med natriumtetraethylborat og efterfølgende analyseret ved kapillar gaschromatografi kombineret med massespektrometri (GC-MS).

Instrument: HP, GC 5890 series II, MS 5972
GC-kolonne: CP-Sil 8 CB, 30 m x 0,25 mm id, d_f 0,50 µm

8.2 Analyseresultater fra den kvantitative analyse

Resultaterne fra de udførte analyser er angivet i tabellerne nedenfor.

Tabel 8.1 Analyser af silikonefugemasser

	Nr.	Opløsningsmidler % w/w				Butanon-oxim mg /kg
		Methanol	Ethanol	Hexan	Toluen	
Byggevådrumssilikone	27	2,9	1,0	-	-	-
Sanitetssilikone	63	-	0,16	0,027	0,020	1,5; 3,5; 15 x)
Detektionsgrænse		0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

"-" betyder mindre end detektionsgrænsen.

"x)" betyder tre gentagelser af analysen

Tabel 8.2 Analyser af akrylfugemasser

Navn	Nr.	Opløsningsmidler % w/w							Phthalater % w/w	
		Acetone	Iso-propanol	Iso-butanol	n-Butanol	Tert-Butanol	Butyl-acetat	Propylen-glycol	Dibutyl-phthalet	Diisononyl-phthalat
Akrylfugemasse	11	0,0007	0,0026	0,0014	0,0083	-	-	0,0015	3,2	-
Akrylfugemasse	65	0,0085	-	-	0,028	0,0019	0,0046	-	-	16
Detektionsgrænse	0,0001	0,0001		0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,01	0,1

"-" betyder mindre end detektionsgrænsen.

Usikkerheden på phthalat analysen er vurderet til ± 15 % relativt.

Tabel 8.3 Kvantitativ analyse af PU-fugeskum

Navn	Nr.	Opløsningsmidler	Chlorparafiner % w/w	Phthalater	MDI % w/w
PU-fugeskum	50	-	9,6	-	1,1
Konstruktionsfugeskum	53**	-	5,3	-	-
Detektionsgrænse		0,0001	0,1	0,1	0,002

"-" betyder mindre end detektionsgrænsen.

**leverandør skiftet efter rapportens færdiggørelse. Forhandler oplyser at de ikke længere har klororganiske forbindelser i deres produkter

Tabel 8.4 Analyse af oliebaseret fugemasse

Navn	Nr.	Drivgasser % w/w	Organiske opløsningsmidler % w/w
			Terpentin
Tætningsmasse	15	-	1,9
Detektionsgrænse			0,001

Kommentar: Der er ikke anvendt noget drivgas i dette produkt.

Tabel 8.5 Kvantitativ analyse af bitumen-/gummibaserede fugemasser

Navn	Nr.	Organiske opløsningsmidler % w/w					Nonylphenolforbindelser % w/w
		Iso-propanol	Tetrahydrofuran	Toluen	Xylener	Terpentin	
Taglim/tagklæber	62	0,45	0,19	0,48	17	1,2	8,0
Detektionsgrænse		0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,1

Tabel 8.6 Kvantitativ analyse af MS-polymerbaserede fugemasser

Navn	Nr.	Organiske opløsningsmidler % w/w			Konserveringsmidler % w/w	Blødgørere % w/w	
		Methanol	Acetone	Hexan og C ₆ -isomere		Dibutyltin	Diisodetylphthalat
Marine og Teknik fugemasse	31				0,05		
MS 20-Polymer	46	3,6	0,087	0,050		32 %	4,2 %
Detektionsgrænse		0,0001	0,0001	0,0001		0,1	0,01

Usikkerheden på blødgørere analysen vurderes til ± 15 % relativt.

8.3 Resultatvurdering

I den ene undersøgte silikonefugemasse konstateres der indhold af metanol og ethanol i mængder på henholdsvis 2,9 og 1 % w/w. I den anden prøve konstateres der meget små mængder af ethanol, hexan og toluen. Der findes i denne prøve meget små mængder af butanon-2-oxim (1,5 – 15 ppm). Butanon-2-oxim er et fraspaltningsprodukt ved hærdningen, og de fundne mængder skyldes formentlig at denne proces er forløbet svagt under prøvetagningen.

I de to udvalgte akrylfugemasser fandtes der henholdsvis dibutylphthalat og diisononylphthalat som blødgøringsmiddel. Der findes små spor af alkoholer i begge prøver. I den ene er der yderligere påvist butylacetat og i den anden propylenglykol. Mængderne er meget små.

I de to fugeskum der er underkastet kvantitativ analyse er der i begge prøver konstateret indhold af chlorparafiner. Indholdet er henholdsvis 9,6 og 5,3 %

w/w. Kun i den ene prøve er der konstateret fri MDI. Mængden er bestemt til 1,1 % ved HPLC.

Der er ikke fundet indhold af opløsningsmidler i prøverne. Dog er der fundet indhold af drivgasser, men det har ikke ved den anvendte analysemetode været muligt at foretage en kvantificering af indholdet af drivgasserne (lette kulbrinter samt dimethylether).

I den undersøgte oliebaseerede fugemasse er der konstateret et indhold på 1,9 % terpentin. I den bitumen/gummibaserede prøve er der konstateret xylen som hovedkomponent af opløsningsmidler (17 % w/w). Mængden af terpentin er 1,2 %. Der er konstateret et stort indhold af nonylphenolforbindelser (8 % w/w).

I de to undersøgte prøver af MS polymerbaseerede fugemasser er der i den ene prøve konstateret dibutyltin som konserveringsmiddel (0,05 % w/w) og i den anden indhold af henholdsvis diisodecylphthalat og diethylhexylphthalat i mængder på 32 % og 4,2 %. Den anførte værdi for dibutyltin er vejledende, da den fundne koncentration i ekstraktet ligger uden for kalibreringsområdet, og genfindingen ikke er kendt.

Efter aftale blev den silikatbaseerede fugemasse "Ovnkit" supplerende analyseret for evt. indhold af opløsningsmidler. Der blev fundet særdeles lave koncentrationer af acetone (0,0025 %) og toluen (0,0004 %).

9 Eksponerings- og monitoringsforsøg

9.1 Forsøgsplan

9.1.1 Eksponerings- og monitoringsforsøg

PU-fugeskum nr. 50 og sanitetssilikone nr. 63 indgår i de udførte eksponeringsforsøg.

For PU-skum søges der efter afgivelse af MDI.

For silikonen søges der efter butanonoxim og opløsningsmidler.

Eksponeringstider 15 minutter, 1 time, 5 timer og 24 timer. Temperaturer 20 °C og 30 °C for fugeskummet. Der sørges for at der er vand til stede i glasset uden direkte kontakt til fugemassen da hærdningen sker ved påvirkning af fugt. For tre af eksperimenterne justeres den relative fugtighed i eksperimenterne ved at anvende mættet kaliumbromid i glassene. For fugemassen sker begge målinger ved 20 °C, men med henholdsvis KBr og rent vand. KBr giver 58 % relativ fugt. Der bringes ligevægt ved at lade glasset stå et døgn før eksponeringen.

Fugemassen afvejes og påføres i en tykkelse på 0,5–1 cm på et objektglas. Påføringen sker, således at der ikke er direkte kontakt mellem fugen og vandet/KBr-opløsningen.

Fugeskummet doseres på samme vis på et objektglas som er afvejet i forvejen, så massen efterfølgende kan bestemmes.

I monitoringsforsøgene måles der over en periode på 10 minutter svarende til en typisk arbejdsituation.

Ved eksponeringsforsøgene blev der anvendt 100 ml Duran-glas med teflonmembranskruelåg. Der blev tilsat 10 ml postevand/mættet KBr-opløsning. De undersøgte emner blev påført et objektglas og straks sat ned i prøveglasset. Prøvemængden var 0,5-1,5 g/glas. Det blev foretaget målinger for hhv. MDI for PU-fugeskum nr. 50 samt butanonoxim og organiske opløsningsmidler for sanitetssilikone nr. 63 efter hhv. 15 min, 1 time, 5 timer og 24 timer.

Forsøget med PU-fugeskum nr. 50 blev udført ved hhv. 20 °C og 30 °C med 100 % relativ fugtighed. Der blev udtaget 20 ml headspace på MDI-filtre.

Ved monitoringsforsøgene blev personen der udførte testene, indledningsvis udstyret med 4 stk. kalibrerede SKC-pumper. Omkring indåndingszonen blev der placeret 4 forskellige sorbentmaterialer til opsamling af eventuelle flygtige organiske komponenter.

Målingerne blev foretaget i klimalokale ved 23 °C og en relativ luftfugtighed på 49 %. De undersøgte emner blev påført en glasplade med en tømning af fugepatronen over 10 min. for hver fugepatron.

9.2 Anvendte analysemetoder

9.2.1 Analysemetode anvendt til kvantificering af butanon-2-oxim samt organiske opløsningsmidler ved GC-FID

0,2 ml af headspace udtages med opvarmet sprøjte og analyseres gaskromatografisk ved GC-FID. I forbindelse med kvantificeringen er der anvendt standardmateriale for de enkelte komponenter.

Instrument: HP 5890
GC-kolonne: DB-1, 30 m x 0,32 mm id, d_f 3 µm
Injektor: Split/splitless i split-mode 1:20, 2 µl inj., temp. 275 °C
Carrier: He, konstant flow: 1ml/min
Ovn: 40 °C i 5 min., 5 °C/min. til 210 °C, hold i 10 min.

9.2.2 Analysemetode anvendt til kvantificering af butanonoxim ved HPLC

Butanonoxim derivatiseres med DNPH-reagens. Derivatet udrystes med dichlormethan/hexanopløsning. Der foretages en inddampning til tørhed og renopløsning i mobilfase. Opløsningen analyseres ved HPLC med UV-detektion. I forbindelse med kvantificeringen er der anvendt standardmateriale fra Acros: 202-496-6, Cas. No. [96-29-7].

Instrument: HP: 1100 series
Detektor: UV, 360 nm.
Kolonne: LiChrosorb RP 18
Injektor vol: 20 µl
Mobil fase: MilliQ-vand, Acetonitril og THF
Flow: 1,5 ml/min.

9.2.3 Analysemetode anvendt til kvantificering af monomere isocyanater ved HPLC

Der er til analysen anvendt en modificeret OSHA-metode No 47. Monomeren derivatiseres med 1-(2-pyridyl-piperazin). Der foretages en inddampning til tørhed og renopløsning i mobilfase. Opløsningen analyseres ved HPLC med fluorescence detektion. I forbindelse med kvantificeringen er der anvendt standardmateriale fra Sigma Aldrich: 25,643-9, Cas. No. [101-68-8].

Instrument: HPLC: PE series 410,
Detektor: Hitachi F 1080, 240 nm Ex. og 370 nm Emi.
Kolonne: 5 µm Hypersil ENV
Injektor vol: 10 µl
Mobil fase: 40 % acetonitril/60 % ammoniumacetat, pH 6
Flow: 1,4 ml/min.

9.3 Forsøgsresultater

9.3.1 Resultater af eksponeringsforsøg

Resultaterne fra de udførte analyser på sanitetssilikone nr. 63 fremgår af nedenstående to tabeller. De gengivne resultater er angivet i arealenheder, der er et udtryk for koncentrationsudviklingen over forsøgsperioden.

100 % relativ fugtighed og 20 °C		
Tid	Toluen	Butanon-2-oxim
15 min.	17	92
1 time	23	108
5 timer	25	65
24 timer	26	34

58 % relativ fugtighed og 20 °C		
Tid	Toluen	Butanon-2-oxim
15 min.	24	172
1 time	26	172
5 timer	25	111
24 timer	23	78

Eksponeringsforsøgene for den undersøgte sanitetssilikonefugemasse viser et konstant men lavt niveau af toluen i prøven under begge forsøgsbetingelser. Både ved 58 % relativ fugtighed og 100 % fugtighed sker der en koncentrationsændring af butanon-2-oxim. I begge tilfælde måles den højeste mængde (bestemt ud fra arealet af toppen) efter 15 minutter og en times henstand.

Ved den kvantitative analyse er indholdet af toluen i sanitetssilikone bestemt til 0,020 % w/w. Den størst målte koncentration af butanon-2-oxim er 4-7 gange højere i eksponeringsforsøgene, når arealerne af de chromatografiske toppe bruges som målestok.

Indholdet af toluen i sanitetssilikone nr. 63 er tidligere bestemt til 0,020 % w/w. Under forudsætning af at hele mængden af toluen frigøres i Duranglasset (luftvolumen 90 ml), og at der anvendes 1 g fugemasse i eksperimentet i gennemsnit, kan det beregnes, at koncentrationen af toluen i luften er 2 mg/l, og at mængden af butanon-2-oxim beregnes til maksimalt 8-14 mg/l i luften.

I eksponeringsforsøget for PU- skum kunne der ikke konstateres MDI i målelige mængder på MDI filtrene.

9.3.2 Resultater af monitoringsforsøg

De opsamlede luftmængder samt anvendte sorbentmaterialer er gengivet i Tabel 9.1:

Tabel 9.1 Opsamlede Luftvolumener og anvendte sorbentmaterialer

Sorbent	Flowhastighed l/min.	Samplingstid min.	samplingsvolumen l
XAD-2	0,286	14	4,0
Kulrør	0,283	12	3,4
DNPH-rør	1,63	15	24,4
MDI-filter	2,00	12	24,0

Det er valgt at monitere butanon-2-oxim på 3 forskellige sorbentmaterialer, da der ikke eksisterer nogen standardmetode til denne komponent i forbindelse med indeklimamålinger. Monitoringen af MDI blev foretaget på et 1-(2-pyridyl-piperazin) præpareret 37 mm glasfiberfilter.

På det undersøgte MDI-filter kunne der ikke konstateres indhold af monomeren MDI. Da detektionsgrænsen for metoden er 0,02 µg/filter, giver dette en middelluftkoncentration mindre end 1 µg/m³ over samplingsperioden.

Af de tre øvrige sorbentmaterialer viste det undersøgte DNPH-rør indhold af butanonoxim svarende til 108 µg/rør. Dette svarer til en middelluftkoncentration over samplingsperioden på 4,4 mg/m³.

Der er ikke konstateret indhold af organiske opløsningsmidler på det analyserede kulrør. Med en detektionsgrænse på 2 µg/kulrør giver dette en middelluftkoncentration på mindre end 0,5 mg/m³ over samplingsperioden.

9.4 Resultatvurdering

Det må konstateres, at der ved monitoringsforsøgene ikke er fundet opløsningsmidler eller MDI i målelige koncentrationer i den ti minutters periode, der er monitoreret. En periode på 10 minutter må anses for et passende tidspunkt, når man tager egne erfaringer med fugning i betragtning. Der er konstateret butanon-2-oxim i monitoringsforsøget i en middelluftkoncentration på mindre end 0,5 mg/m³. Til sammenligning er grænseværdien for butanon (cas. nr. 78-93-93) 145 mg/m³ og for butanol 150 mg/m³ (Arbejdstilsynets Vejledning C.0.1, oktober 2002: Grænseværdier for stoffer og materialer). For butanon-2-oxim foreligger der et forslag til grænseværdi svarende til 90 mg/m³. Sammenlignet med disse grænseværdier må middelluftkoncentrationen for butanon-2-oxim i monitoringsforsøgene betragtes som meget lav.

10 Referencer

Rapporter

Ref. 1 **Problematiske stoffer i byggevarer, SBI-meddelelse 122 - Statens byggeforskningsinstitut, 1999**

Ref. 2 **Chlorparaffiner i Danmark, Miljøprojekt nr. 248 (1994)**

Ref. 3 **Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer, Orientering fra Miljøstyrelsen Nr. 9, 2000**

Dokumentationsgrundlag

Mappe 1:

Sikkerhedsdatablade og produktinformation fra leverandører af fugemasser. Leverandørerne fremgår af dokumentationsmaterialet

Oversigtsskema over indkøb

Skema over indkøbte produkter

Mappe 2:

Analyserapporter

Spørgeskema master

Besvarede spørgeskemaer

Bilag A Spørgeskemamaster (Indsat i rapporten bagest)