

Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af kemisk stoffer i skøplejemidler

Birgit Engelund og Hanne Sørensen
Dansk Toksikologi Center

Kortlægning af kemiske stoffer
i forbrugerprodukter, Nr. 52 2005

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

INDHOLD	3
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	5
SUMMARY	9
1 INDLEDNING	13
2 FORMÅL	15
3 KORTLÆGNING	17
3.1 KORTLÆGNING AF PRODUKTER PÅ MARKEDET	17
3.2 KORTLÆGNING AF INDHOLDSSTOFFER	20
3.2.1 Opløsningsmidler	25
3.2.2 Voks, fedt og olier	25
3.2.3 Polymere	25
3.2.4 Drivgasser	25
3.2.5 Farvestoffer	26
3.2.6 Duftstoffer	26
3.2.7 Overfladeaktive stoffer	26
3.2.8 Konserveringsmidler	27
3.2.9 Andre stoffer	27
3.3 SAMMENFATNING	27
3.4 ESTIMAT AF FORBRUGET	27
3.5 UDVÆLGELSE AF PRODUKTER TIL ANALYSE	28
4 ANALYSER	30
4.1 ANALYSEPROGRAM	30
4.1.1 Røntgen (screening for tungmetaller)	30
4.1.2 PFOS-forbindelser	30
4.1.3 Octamethylcyclotetrasiloxan	30
4.1.4 Organiske opløsningsmidler	31
4.1.5 C ₉₋₁₂ isoalkaner	31
4.1.6 Konserveringsmidler	31
4.1.7 Azofarvestoffer	32
4.1.8 Chlorparaffiner	32
4.1.9 GC/MS – screening for ekstraherbare organiske stoffer	32
4.2 ANALYSERESULTATER	32
4.2.1 Røntgen	32
4.2.2 PFOS-forbindelser	33
4.2.3 Octamethylcyclotetrasiloxan	33
4.2.4 Opløsningsmidler	34
4.2.5 C ₉₋₁₂ Isoalkaner	34
4.2.6 Konserveringsmidler	35
4.2.7 Azofarvestoffer	35
4.2.8 Chlorparaffiner	36
4.2.9 GC/MS-screening	37
4.3 SAMMENFATNING AF ANALYSERESULTATER	37
5 KRITISKE INDHOLDSSTOFFER	41
5.1 IDENTIFIKATION AF KRITISKE INDHOLDSSTOFFER	41
5.2 STOFFER UDTAGET TIL EKSPONERINGSVURDERING	45

6	TOKSIKOLOGISKE PROFILER	47
6.1	TERPENTINOLIE	47
6.1.1	<i>Anvendelse</i>	47
6.1.2	<i>Identifikation</i>	47
6.1.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	48
6.1.4	<i>Toksikologiske data:</i>	48
6.2	MINERALSK TERPENTIN (STODDARD SOLVENT)	50
6.2.1	<i>Anvendelse</i>	50
6.2.2	<i>Identifikation</i>	50
6.2.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	50
6.2.4	<i>Toksikologiske data</i>	51
6.3	C ₉₋₁₂ ISOALKANER	53
6.3.1	<i>Anvendelse</i>	53
6.3.2	<i>Identifikation</i>	53
6.3.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	54
6.3.4	<i>Toksikologiske data</i>	54
6.4	PROPAN-2-OL	56
6.4.1	<i>Anvendelse</i>	56
6.4.2	<i>Identifikation</i>	56
6.4.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	56
6.4.4	<i>Toksikologiske data</i>	56
6.5	HEPTAN	58
6.5.1	<i>Anvendelse</i>	58
6.5.2	<i>Identifikation</i>	58
6.5.3	<i>Fysisk-kemiske data</i>	58
6.5.4	<i>Toksikologiske data:</i>	59
7	EKSPONERINGSSCENARIER	61
7.1	EKSPONERINGSSCENARIER:	61
7.1.1	<i>Scenario 1 – Skopudsning</i>	61
7.1.2	<i>Scenario 2 – Imprægnering</i>	61
7.2	EKSPONERINGSVURDERINGER FOR SKOSVÆRTE	62
7.2.1	<i>Terpentinolie</i>	62
7.2.2	<i>Mineralsk terpentin</i>	63
7.2.3	<i>C₉₋₁₂ isoalkaner</i>	64
7.3	EKSPONERINGSVURDERING FOR IMPRÆGNERINGSMIDLER	65
7.3.1	<i>Propan-2-ol</i>	65
7.3.2	<i>Heptan</i>	66
7.4	KONKLUSION	68
8	FORHOLDSREGLER VED BRUG	71
9	REFERENCER	73

Sammenfatning og konklusioner

Projektets formål har været at få et overblik over, hvilke problematiske indholdsstoffer der findes i skoplejemidler på det danske marked samt at identificere eventuelle sundhedsrisici ved anvendelse af produkterne og på den baggrund opstille retningslinier for sikker brug af produkterne.

Kortlægningen blev baseret på opsøgende arbejde i detailhandelen herunder dagligvarebutikker, skobutikker, sportsforretninger og hælebarer. Desuden er leverandører og producenter blevet kontaktet for yderligere oplysninger om produkterne i form af sikkerhedsdatablade, tekniske datablade og solgte mængder i 2003.

Der blev identificeret 9 leverandører af skoplejemidler til det danske marked. Herudover blev der fundet nogle tilbudsprodukter, hvor leverandøren ikke kunne identificeres.

Der er fundet følgende mærkevarer på markedet: Woly, TiT, Coxy, Gold Quality, Collonil, Punch, Boston, KIWI, Nikwax samt andre mindre mærker, oftest tilbudsprodukter indkøbt udenfor Europa.

Der er identificeret i alt 189 produkter, hvoraf nogle forekommer i flere farvenuancer. Produkterne kan inddeles i forskellige produktkategorier. De identificerede produkter fordeler sig på: 22 % imprægneringsmidler, 22 % skosværte, 17 % plejemidler, 11 % rensemidler, 7 % farver, 6 % flydende skosværte, 5 % opfriskere, 4 % andre specialmidler til sko, 3 % læderfedt, -olie og -voks, 3 % lugtjernere.

Produkterne markedsføres som pasta (27 %), væsker (33 %) og aerosoler (35 %), idet skosværter oftest er en pasta, plejemidlerne er på væskeform og imprægneringsmidlerne sædvanligvis føres som aerosolprodukter. De sidste 5 % af produkterne markedsføres som skum, i form af en svamp imprægneret med væske, eller som pulver.

De hyppigst forekommende indholdsstoffer er: 2-propanol (46 produkter), propan (34 produkter), butan (34 produkter), naphtha (råolie), hydrogenbehandlet tung (26 produkter), naphtha (råolie), hydrogenbehandlet let (18 produkter), heptan/heptanblanding (19 produkter), testbenzin (aromatfri) (19 produkter)

Af kortlægningen af indholdsstoffer kan det konkluderes, at der indenfor alle produktkategorier, på nær læderfedt, -olie og -voks, findes produkter, der indeholder organiske opløsningsmidler,.

Kun 4 af de 9 leverandørerne indvilligede i at oplyse salgstal fra 2003. Tallene fra de 4 leverandører viser, at der blev solgt ca. 50 tons skoplejemidler fordelt på 29,5 t (58%) imprægneringsmidler til sko, 20,5 t (41%) skosværter og 0,5 ton (1%) andre skoplejemidler. De reelle tal er formodentlig noget større, men fordelingen på produkttyper forventes at være retvisende.

Der blev udvalgt 13 produkter til forskellige analyser.

Der blev ikke fundet konserveringsmidler eller azofarvestoffer i koncentrationer over de respektive detektionsgrænser i nogen af de analyserede prøver.

Der blev fundet meget små mængder af PFOS-forbindelser (henholdsvis 1,1 og 0,36 mg/kg) i 1 ud af de 4 analyserede prøver. De fundne mængder PFOS-forbindelser forekommer sandsynligvis som urenheder i en flourcarbonpolymer, der er tilsat på grund af de vand- og smudsafvisende egenskaber.

Der blev ligeledes fundet meget små mængder octamethylcyclotetrasiloxan (fra 0,79 til 3,4 mg/kg) i 5 ud af de 8 analyserede produkter. 3 af de 5 produkter vides at indeholde silicone. Det formodes, at octamethylcyclotetrasiloxan forekommer som urenhed i den siliconeolien, der tilsættes produktet på grund af de imprægnerende og plejende egenskaber.

Ved røntgenscreeningen af 3 produkter blev der i 2 af produkterne ikke fundet metaller, herunder tungmetaller, i koncentrationer over 1000 mg/kg (svarende til 0,1 %), og for langt de fleste stoffer lå indholdet under detektionsgrænsen (enten 10 eller 20 mg/kg).

I den tredje prøve blev der fundet indhold af silicium og titan på mellem 10.000 og 100.000 mg/kg svarende til mellem 1 til 10 %. Disse grundstoffer stammer sandsynligvis fra siliciumdioxid (SiO_2) og titandioxid (TiO_2), idet disse stoffer anvendes som henholdsvis fyldstof og som farvepigment. Prøven indeholdt desuden Na, Al, S, Cl, Mn og Ba i koncentrationer på mellem 1.000 og 10.000 mg/kg svarende til 0,1-1 %. Disse grundstoffer formodes at stamme fra farvepigmenter, idet det aktuelle produkt er en farvet skosvæрте.

Mange af produkterne indeholder organiske opløsningsmidler med henblik på at opløse snavs på fodtøjet eller for at opløse de plejende olier og vokser i produktet.

Ved screeningen af 6 produkter for opløsningsmidler blev der fundet mineralsk terpentin i tre af produkterne (alle skosvæрте) i koncentrationer på henholdsvis 72, 88 og 85 %. I et imprægneringsmiddel blev der fundet 93 % isopropanol, og i et rensemiddel blev der fundet 30 % ethanol. I den sidste prøve blev der kun fundet små mængder methylethylketon (0,02 %) og xylen (0,004 %), hvilket formodentligt er urenheder i produktet.

Ud af de 3 prøver, der var udtaget til specifik analyse for opløsningsmidlet C_9 - C_{12} isoalkaner, blev der fundet 265.000 mg/kg svarende til 26,5 % i en af prøverne.

2 produkter blev analyseret for indhold af chlorparaffiner, men disse stoffer kunne ikke påvises i produkterne.

På baggrund af en sammenstilling af forekomsten (hvor mange produkter stoffet findes i), mængden af stofferne i produkterne og produkternes sundhedsmæssige egenskaber blev stofferne: terpentinolie, mineralsk terpentin, C_9 - C_{12} isoalkaner, heptan og propan-3-ol udtaget til eksponeringsvurdering.

Eksponeringsscenarierne viser, at der er en potentiel risiko for sundhedseffekter i form af irritation af luftveje og effekter på nervesystemet ved anvendelse af produkter, der indeholder store mængder mineralsk terpentin.

Det kan desuden ikke afvises, at der kan forekomme effekter i form af luftvejsirritation og påvirkning af centralnervesystemet ved anvendelse af produkter, der indeholder andre opløsningsmidler.

Ved anvendelse af skoplejemidler i hjemmet bør man derfor:

- Pudse eller imprægnere udendørs så vidt muligt. Når det ikke er muligt på grund af vejrliget bør man i stedet sørge for god ventilation i rummet ved at åbne et vindue og/eller en dør.
- Sørge for at sprøjte væk fra kroppen, hvis produktet er en spray.
- Undgå at få skosvarte på hænderne, eventuelt ved at anvende engangshandsker.

Summary

The purpose of the project has been to obtain an overview of which problematic ingredients are found in shoe care products on the Danish market as well as to identify any health risks when using the products and on this basis to establish guidelines for safe use of the products.

The mapping was based on investigative work in the retail trade including supermarkets, shoe stores, sporting goods stores and heel bars. In addition, suppliers and manufacturers have been contacted for further information on the products through safety data sheets, technical data sheets and sold amounts in 2003.

9 suppliers of shoe care products for the Danish market were identified. In addition, a number of sale products were found for which it was not possible to identify the supplier.

The following brands were found on the market: Woly, TiT, Coxy, Gold Quality, Collonil, Punch, Boston. KIWI, Nikwax as well as other smaller brands, often sale products purchased outside Europe.

A total of 189 products have been identified of which some are found in several colour nuances. The products can be divided into different product categories. The identified products are distributed as follows: 22 % impregnation products, 22 % shoe polish, 17 % care agents, 11 % cleaning agents, 7 % colours, 6 % liquid shoe polish, 5 % fresheners, 4 % other speciality products for shoes, 3 % leather grease, oil and wax, 3 % odour removers.

The products are marketed as paste (27 %), liquids (33 %) and aerosols (35 %). Shoe polish is most often a paste, the care agents are usually liquid and the impregnation products are usually aerosol products. The remaining 5% of the products are marketed as foam in the shape of a sponge impregnated with a liquid or as a powder.

The most common ingredients are: 2-propanol (46 products), propane (34 products), butane (34 products), naphtha (raw oil), hydrogen treated heavy (26 products), naphtha (raw oil), hydrogen treated light (18 products), heptane/heptane-mixture (19 products), white spirit (free from aromatics) (19 products)

Based on the mapping of the ingredients it can be concluded that in all product categories except for leather grease, oil and wax, products can be found that contain organic solvents.

Only 4 of the 9 suppliers agreed to inform us of sales numbers for 2003. The number from the 4 suppliers show that approximately 50 tonnes of shoe care products were sold, distributed on 29.5 t (58%) impregnation products for shoes, 20.5 t (41%) shoe polishes and 0.5 t (1%) other shoe care agents. The real numbers are assumed to be higher, but the distribution on product types is expected to be accurate.

13 products were selected for various analyses.

No preservatives or azo-dyes were found in concentrations above the respective detection limit in any of the analysed samples.

Very small amounts of PFOS-compounds were found (1.1 and 0.36 mg/kg, respectively) in 1 of 4 of the analysed samples. The found amounts of PFOS-compounds are probably present as impurities in a flourcarbonpolymer that has been added due to its water and dirt repelling properties.

In addition, very small amounts of octamethylcyclotetrasiloxan (from 0.79 to 3.4 mg/kg) were found in 5 of the 8 analysed products. 3 of the 5 products are known to contain silicone. It is assumed that octamethylcyclotetrasiloxan is found as an impurity in the silicone oil which is added to the product due to its impregnating and tending properties.

X-ray screening of 3 products found no metals, including heavy metals, in 2 of the products in concentrations above 1000 mg/kg (corresponding to 0.1 %) and for a majority of the substances, the content was below the detection limit (either 10 or 20 mg/kg).

In the third sample, a content of silicium and titane was found of between 10,000 and 100,000 mg/kg corresponding to 1 to 10 %. These elements probably come from silicium dioxide (SiO_2) and titane dioxide (TiO_2) as these substances are used as a filler and as a colour pigment, respectively. In addition, the sample contained Na, Al, S, Cl, Mn and Ba in concentrations between 1,000 and 10,000 mg/kg corresponding to 0.1-1 %. These elements are assumed to come from colour pigments as the product in question is a coloured shoe polish.

Many of the products contain organic solvents aimed at dissolving dirt on the footwear or to dissolve the tending oils and waxes in the products.

The screening for solvents of 6 products found mineral terpentine in 3 of the products (all shoe polishes) in concentrations of 72, 88 and 85 %, respectively. In one impregnation product, 93 % isopropanol was found and in a cleaning agent, 30 % ethanol was found. In the final sample, only small amounts of methylethylketon (0.02 %) and xylene (0.004 %) were found which were probably impurities in the product.

Of the 3 samples selected for specific analysis for the solvent C_9 - C_{12} isoalkanes, 265,000 mg/kg was found corresponding to 26.5 % in one of the samples.

2 products were analysed for content of chlorparaffins but these substances could not be established in the products.

Based on a comparison of the occurrence (how many products the substance is found in), the amount of the substances in the products and the health qualities of the products, the substances: terpentine oil, mineral terpentine, C_9 - C_{12} isoalkanes, heptane and propane-3-ol were selected for exposure evaluation.

The exposure scenarios show that there is a potential health risk in the form of irritation of the respiratory tract and effects on the nervous system when using products that contain large amounts of mineral terpentine.

Furthermore, it cannot be rules out that there may be effects in the form of irritation to the respiratory tract and effects on the central nervous system when using products that contain other solvents.

When using shoe care products in the home, you should therefore:

- Shine or impregnate outdoors whenever possible. When this is not possible due to the weather you should instead ensure that there is adequate ventilation in the room by opening a window and/or a door.
- Make sure to spray away from the body if the product is a spray.
- Avoid getting shoe polish on the hands, possibly by using disposable gloves.

1 Indledning

Dansk Toksikologi Center (DTC) har fået til opgave at gennemføre projektet ”Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af kemiske stoffer i skoplejemidler” som udbudt i projektoplæg af 9. januar 2004 fra Miljøstyrelsen.

Beklædning og fodtøj udgør 4 – 10 % af en dansk husstands samlede forbrug¹ (i omkostninger). Hver dansker køber årligt i gennemsnit 4 par sko, og for at fodtøj skal kunne holde og se pænt ud er det nødvendigt at anvende skoplejemidler i form af skosvælte, læderfedt, rensmidler og imprægneringsmidler. Der findes da også mange sider på internettet, der omhandler pleje af fodtøj herunder en skoplejeguide, der indeholder informationer om, hvordan man vedligeholder og plejer sko fremstillet af forskellige typer skind².

Skoplejemidler kan indeholde stoffer, der er problematiske overfor mennesker og miljø. I Miljøstyrelsens oplæg til projektet ”Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af kemiske stoffer i skoplejemidler” nævnes det, at det formodes, at skoplejeprodukter kan indeholde persistente, bioakkumulerende og toksiske stoffer (PBT-stoffer), f.eks. problematiske farvestoffer og PFOS-forbindelser. Visse azofarvestoffer er således omfattet af Arbejdstilsynets kræftbekendtgørelse³, forbud mod import, salg og anvendelse⁴ og er desuden optaget på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer⁵. PFOS-forbindelser er optaget på Listen over uønskede stoffer.

Af Miljøprojekt nr. 691 ”Kortlægning af perfluoroktanylsulfonat og lignende stoffer i forbrugerprodukter - fase 2” fremgår det, at PFOS-forbindelser indgår i læderimprægneringsmidler (5 produkter) og læderplejemidler i form af skosvælte. I rapporten vurderes det på baggrund af data fra Produktregisteret, at mængden af PFOS-forbindelser, der sælges pr. år i form af indholdsstoffer i produkter, udgør henholdsvis ca. 2.400 kg i læderimprægneringsmidler og ca. 15 kg i skosvælte.

Belastningen med PFOS-stoffer fra skosvælte er således betydeligt mindre end belastningen fra imprægneringsmidlerne, men i modsætning til imprægneringsmidlerne, som sædvanligvis er ufarvede, kan skosvælte købes i mange farver udover den traditionelle sorte. Da PBT farvestofferne blandt andet bruges til farvning af læder, er det ikke usandsynligt, at skosvælte (især visse farvenuancer) kan indeholde disse stoffer.

Udover de to ovennævnte grupper af problematiske stoffer kan skoplejemidler indeholde en række andre forbindelser, der kan være potentielt skadelige for

¹ Statistikbanken

² <http://www.hrsko.dk/>

³ Arbejdstilsynets bekendtgørelse nr. 906 af 8. november 2020 om foranstaltninger til forebyggelse af kræfttrikoen ved arbejde med stoffer og materialer

⁴ Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 755 af 15. august 2003 om forbud mod import, salg og anvendelse af visse azofarvestoffer

⁵ Miljøstyrelsen (2004); Orientering fra Miljøstyrelsen, nr.8, 2004: ”Listen over uønskede stoffer 2004”

mennesker og/eller miljø. National Institute of Health i USA⁶ har lavet en database, der indeholder over 4000 husholdningsprodukter på det amerikanske marked. I databasen er der adgang til sikkerhedsdatablade og oplysninger om visse indholdsstoffer. Der er i databasen fundet 4 produkter, der kan betegnes som skoplejemidler (Jump Shoe Cleaning Gel, Jump Shoe Conditioning Liquid, Kiwi Shoe White, Kiwi Scuff Magic, Black). Produkterne indeholder ifølge oplysningerne i databasen stoffer som: isopropylalkohol og ethylenglycol (opløsningsmidler), titandioxid og carbon black (farvestoffer) og konserveringsmidlerne methylchlorisothiazolinon og methylisothiazolon (kathon).

En søgning i de nordiske produktregistres database (SPIN-databasen) på de anvendelseskoder, der svarer til læderimprægneringsmidler (I0510) og skosvørte (P1015), gav kun sparsomme oplysninger om indholdsstoffer (vand, isopropylalkohol, ethylacetat, butylacetat) på grund af fortrolighedsreglerne. Derimod giver en søgning på NACE-koden⁷ "B31 Impregnation materials" en lang række stoffer, hvoraf nogle findes på Listen over uønskede stoffer, andre er kræftfremkaldende (benzen, trichlorethylen) og nogle er desuden omfattet af forbud eller anvendelsesbegrænsninger (benzen og 1,1,1-trichlorethan⁸).

Man skal dog være opmærksom på, at denne NACE-kode dækker over mange typer imprægneringsmidler og ikke kun midler til sko eller læder. Desuden indeholder SPIN databasen fortrinsvis oplysninger om produkter, der anvendes erhvervsmæssigt, mens langt de fleste skoplejemidler må forventes udelukkende at blive forhandlet på detailmarkedet.

Projektet har således til formål at kortlægge, hvilke kemiske stoffer der anvendes i plejemidler til fodtøj i detailhandelen, herunder PBT-farvestoffer og nærmere definerede PFOS-forbindelser⁹ samt at vurdere eventuelle sundhedsproblemer i forbindelse med almindelige forbrugeres anvendelse af produkterne og på den baggrund opstille anbefalinger for sikker brug af produkterne.



⁶ <http://house>

⁷ NACE står for European Communities branchenomenclature.

erhvervslivets brancher. NACE blev indført i EU-medlemslandene i 1993.

⁸ Iflg. bekendtgørelse nr. 1042 af 17. december 1997 om begrænsning af salg og anvendelse af visse farlige kemiske stoffer og produkter til specielt angivne formål, er det forbudt at sælge produkter, der indeholder benzen i koncentrationer på 0,1 pct. eller derover. 1,1,1-trichlorethan er omfattet af bekendtgørelse nr. 243 af 19. april 2002 om visse ozonlagsnedbrydende stoffer

⁹ Perfluorobutansulfonat, perfluorohexan-sulfonat, perfluorooktansulfonat, perfluorodekansulfonat, perfluorooktansulfon-amid, N-ethylperfluorooktansulfonamid, perfluoroheptansyre og perfluorooktansyre.

iques dans les
es
égorisere samtlige

2 Formål

Projektets formål er at få et overblik over, hvilke problematiske indholdsstoffer (herunder PBT-farvestoffer og PFOS-forbindelser) der findes i skøplejemidler på det danske marked samt at identificere eventuelle sundhedsrisici ved anvendelse af produkterne og på den baggrund opstille retningslinier for sikker brug af produkterne.

Resultatet af projektet er således en vurdering af forbrugernes udsættelse for sundhedsfarlige stoffer ved anvendelse af skøplejemidler og anbefalinger til forholdsregler, som forbrugeren bør tage ved anvendelse af produkterne.

3 Kortlægning

Formålet med fase 1 er at skabe et overblik over skoplejemidler på markedet samt over, hvilke stoffer produkterne indeholder.

Fase 1 omfatter følgende delaktiviteter:

- Kortlægning af skoplejemidler på markedet
- Kortlægning af indholdsstoffer i skoplejemidler
- Estimat over forbruget
- Udvalgelse af analyseparametre og produkter til analyse

I fase 1 er skoplejemidler på detailmarkedet kortlagt ved opsøgende arbejde i dagligvarebutikker, skobutikker, sportsbutikker og hælebarer samt ved kontakt til leverandører og producenter.

Da det erfaringsmæssigt er svært at få fuldstændige sammensætningsoplysninger fra producenter, er der i første omgang udelukkende bedt om sikkerhedsdatablade samt salgstal for Danmark.

3.1 Kortlægning af produkter på markedet

Kortlægningen er baseret på opsøgende arbejde i detailhandelen herunder dagligvarebutikker, skobutikker, sportsforretninger og hælebarer.

Hvis et produkt forekom i flere farvenuancer er det medtaget som et produkt.

Desuden er leverandører og producenter blevet kontaktet for yderligere oplysninger om produkterne i form af sikkerhedsdatablade og tekniske datablade.

I tabel 1 er de identificerede leverandører listet.

Tabel 1 Identificerede leverandører af skoplejemidler

	Leverandør	Mærker
1	FL Skopleje	Woly
2	Sterling Polish Company	TiT
3	Aslak Nørgaard I/S	Coxy
4	ROC danmark ApS	Gold Quality m.fl.
5	Collonil ApS	Collonil
6	Johs. Rosted (distributør)	Punch og Boston produkter
7	a/s blumøller	KIWI
8	Boston Scandinavia AB	Punch og Boston produkter
9	Trim Lund Trading ApS	Nikwax

Der er fundet følgende mærker på markedet:

- Woly
- TiT
- Coxy
- Gold Quality
- Collonil
- Punch
- Boston
- KIWI
- Nikwax
- Andre

Andre produkter dækker over tilbudsprodukter, som ikke er i fast sortiment og mindre kendte eller ukendte mærker, herunder produkter der er baseret på naturlige ingredienser.

Der er identificeret i alt 191 produkter, hvoraf nogle forekommer i flere farvenuancer. 2 af produkterne viste sig at være udgået efter kontakt til leverandøren. Når disse to produkter trækkes fra er der således 189 produkter på markedet.

Produkterne kan inddeles i forskellige produktkategorier, som det fremgår af tabel 2. Inddeling er foretaget efter bedste skøn på baggrund af salgsmateriale fra leverandørerne, idet flere af produkterne har flere funktioner som f.eks. rengøring og imprægnering eller imprægnering og farveopfriskning.

Kategorien "Andre specialprodukter" består af en blandet gruppe af produkter herunder "Shoe stretch", det vil sige midler man kan anvende, hvis skoen trykker, produkter til behandling af såler m.v..

Tabel 2 Oversigt over antal produkter i hver kategori

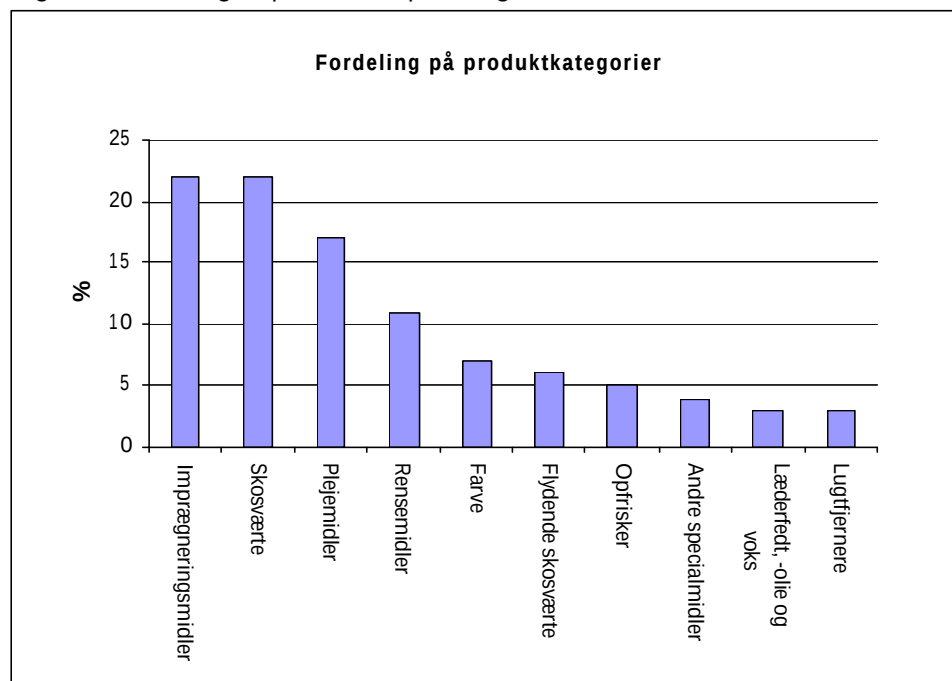
Produkt kategori	Antal	%
Imprægneringsmidler	42	22
Skosvæрте	42	22
Plejemidler	32	17
Rensemidler	20	11
Farve	14 ¹⁰	7
Flydende skosvæрте	11	6
Opfrisker	9	5
Andre specialmidler	8	4
Læderfedt, -olie og voks	6	3
Lugtfjernere	5	3
I alt	189	100

Generelt findes det største udvalg af produkter i sko- og hælebarer samt i skobutikker – der blev således identificeret mere end 100 forskellige produkter (inklusive forskellige farvetoner) i en enkelt sko- og hælebar. Det er desuden hovedsageligt denne type butikker, der forhandler specialmidler som skofarve i mindre gængse farver, narvsvæрте, lugtfjernere m.v., mens dagligvarebutikkerne forhandler mere almindeligt anvendte produkter som skosvæрте (neutral, sort, blå og brun), læderfedt og imprægnering.

¹⁰ Antal forskellige produkter, hvert produkt forekommer i flere farvenuancer.

Der er identificeret 9 leverandører, mens antallet af producenter er 4. Nogle produkter kan optræde flere gange i kortlægningen, da nogle butikker sælger produkter under "own label". Disse produkter er medtaget under begge produktnavne, da man som forbruger ikke kan se, at produkterne er ens.

Figur 1 Fordeling af produkter på kategorier i %



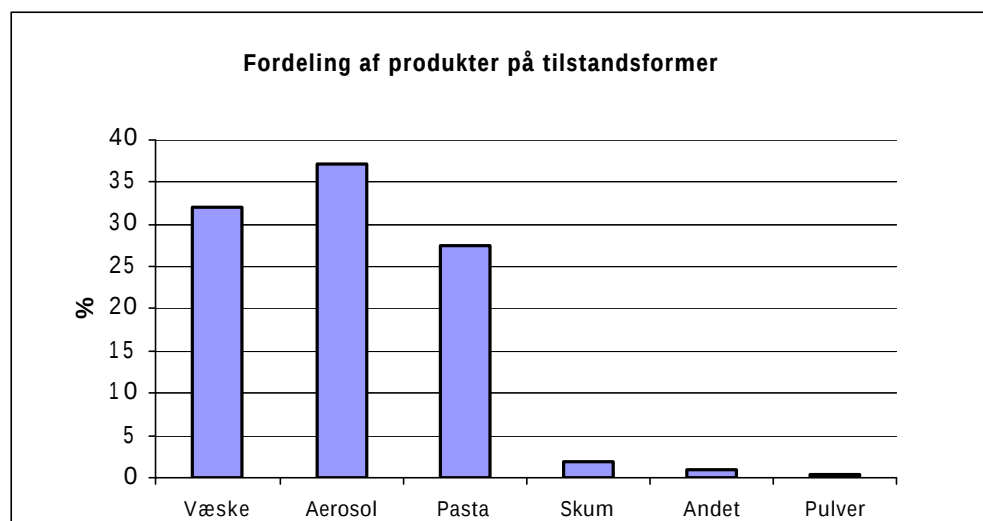
Produkterne markedsføres fortrinsvis som pasta (27 %), væsker (33 %) og aerosoler (35 %), idet skosvæarter oftest er en pasta, plejemidlerne er på væskeform og imprægneringsmidlerne sædvanligvis føres som aerosolprodukter. Enkelte produkter føres som skum eller i form af en svamp imprægneret med væske, og kun et enkelt produkt er et pulver.

Tabel 3 Fordeling på tilstandsform

Tilstandsform	Antal produkter
Væske	60
Pasta	52
Aerosol ¹¹	70
Pulver	1
Skum	4
Andet	2

¹¹ 2 af disse produkter indeholder ikke drivgas, men er stedet en flaske med en pumpeanordning

Figur 2 Fordeling af produkter på tilstandsformer



3.2 Kortlægning af indholdsstoffer

Indholdsstoffer i skoplejemidler er primært kortlagt ved hjælp af de oplysninger, der fremgår af produkternes sikkerhedsdatablade og ved hjælp af litteraturen.

Det har været muligt at få sikkerhedsdatablade for 172 af de 189 produkter svarende til 91 % af produkterne.

Oplysninger om indholdsstoffer (CAS-nr, mængde i produktet og klassificering) er baseret på oplysningerne i produkternes sikkerhedsdatablade.

Der er identificeret 85 forskellige indholdsstoffer. Stoffer med samme navn og/eller CAS-nr, men med forskellig klassificering, er medtaget som 2 forskellige stoffer. Dette gælder f.eks. naphtha (råolie), hydrogenbehandlet tung CAS-nr.: 64742-48-9 og stearylaminnoxethylat. Stoffernes klassificering fremgår af tabel 17 i kapitel 5.

Når to kulbrintedestillater med samme CAS-nr. kan have forskellig klassificering skyldes det, at der er tale om komplekse blandinger, som kan have varierende sammensætning afhængigt af råoliens oprindelse og destillationsintervallet. Derfor skal disse destillater selv vurderes af leverandøren eller producenten, og der behøver således ikke at være tale om en fejl, når to destillater ikke har den samme klassificering. Det samme gør sig gældende for overfladeaktive stoffer, der heller ikke har en entydigt defineret sammensætning. Antallet af stoffer fordelt på deres funktion fremgår af tabel 4

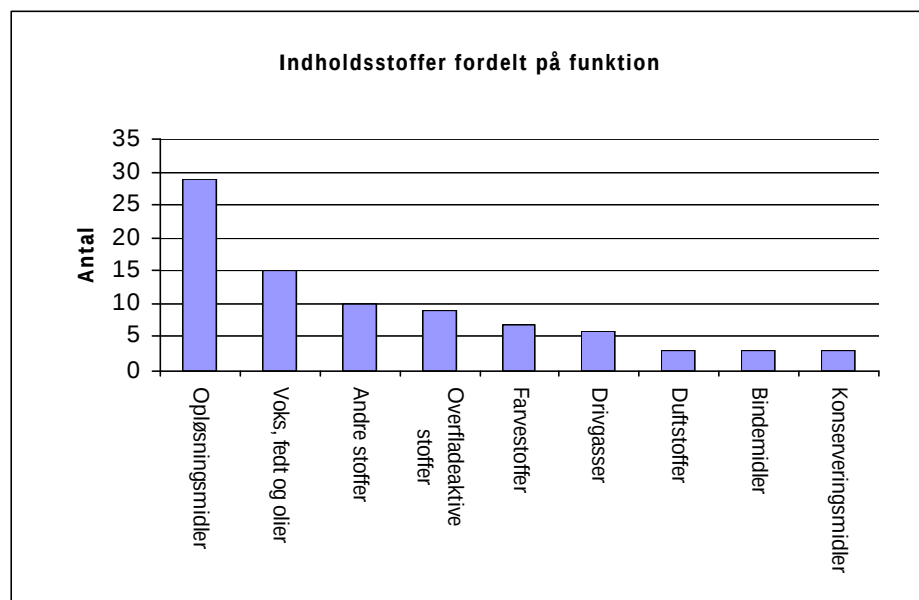
Tabel 4 Antal indholdsstoffer fordelt på funktion

Funktion	Antal stoffer
Opløsningsmidler	29 ¹²
Voks, fedt og olier	15
Drivgasser	6
Farvestoffer ¹³	7

¹² Det reelle antal forskellige stoffer er formodentligt mindre idet testbenzin uden angivelse af CAS-nr. kan være omfattet af et af de øvrige CAS-numre.

Funktion	Antal stoffer
Duftstoffer	3
Bindemidler	3
Overfladeaktive stoffer	9
Konserveringsmidler	3
Andre stoffer	10
I alt	85

Figur 4 Antal indholdsstoffer fordelt på deres funktion i produktet



I tabel 5 er indholdsstofferne angivet med stofnavne og listet efter deres funktion med angivelse af forekomsten, dvs. i hvor mange produkter stoffet forekommer. Ved opgørelsen af forekomst er der korrigeret for ens produkter under forskellige navne, således at indholdsstofferne kun er medtaget en gang.

Tabel 5 Indholdsstoffer listet efter funktion i produktet samt forekomst

Opølsningsmidler		
CAS-nr	Stofnavn	Antal
67-64-1	acetone	6
78-93-3	butanon	1
123-86-4	butylacetat	6
64742-47-8	destillater (råolie), hydrogenbehandlede lette	2
64-17-5	ethanol	5
111-90-0	2-(2-ethoxyethoxy)ethanol	1
141-78-6	ethylacetat	8
104-76-7	2-ethylhexanol	2
123-42-2	4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon	1
-	industrial methylated spirit	1
107-98-2	1-methoxy-2-propanol	3
108-65-6	2-methoxy-1-methylethylacetate	1
34590-94-8	(2-methoxymethylethoxy)propanol	1
78-83-1	2-methylpropan-1-ol	2
-	mineralsk terpentin	1
64742-49-0	naphtha (råolie), hydrogenbehandlet let	18

¹³ Det reelle antal farvestoffer er meget større, men farvestofferne oplyses typisk ikke i sikkerhedsdatabladet.

Opløsningsmidler		
64742-48-9	naphtha (råolie), hydrogenbehandlet tung	26
64741-65-7	naphtha (råolie), tung alkylar	3
57-55-6	propan-1,2-diol	3
67-63-0	propan-2-ol	46
-	siedegrenzenbenzin 100/140	11
8006-64-2	terpentin olie	3
-	testbenzin (aromatfri)	19
-	testbenzin	3
108-88-3	toluen	1
-	white spirits	1
1330-20-7	xylene	2

Voks, fedt og olier		
CAS-nr	Stofnavn	Antal
-	bivoks	3
-	carnaubavoks	2
-	kokosfedt	1
-	lanolin	1
-	marvolie	3
107-51-7	octamethyltrisiloxan	2
-	olivenolie	1
-	paraffinvoks emulsion	2
84695-98-7	persea gratissima (avocado olie)	2
-	polydimethylsiloxan med aminoalkyl-grupper	1
-	silicone/siliconeolie	7
-	vandig emulsion af voks og olie	5
-	vaseline	2
-	vegetabiliske olier	1
-	voks/voksemulsion/mikrokrystalinsk voks	3

Drivgasser		
CAS-nr	Stofnavn	Antal
106-97-8	butan	34
142-82-5	heptan [og heptanisomere]	19
75-28-5	isobutan	2
-	isobutan/propan	3
74-98-6	propan	34

Duftstoffer		
CAS-nr	Stofnavn	Antal
-	duftstof	3
5989-27-5	D-limonen	1
-	parfume	1

Farvestoffer		
CAS-nr	Stofnavn	Antal
7429-90-5	aluminium	1
61901-87-9	C.I. Solvent Black 29	1
-	farvepigment	1
-	farve	1
-	metalkompleks farvestof Cr(III)	1

Farvestoffer		
-	organisk pigment	1
-	vandbaseret pigment	2

Bindemidler		
CAS-nr	Stofnavn	Antal
-	fluorcarbonharpiks	5
-	maleinat harpiks, glycolfri	1
-	resin	2

Overfladeaktive stoffer		
CAS-nr	Stofnavn	Antal
-	alcohols, C16-18 and C18-unsaturated, ethoxylated	1
-	fedtalkoholpolyglycolether	2
-	ammonium sæbe	-
-	ifralan	1
-	isodecanoethoxylat	1
33939-64-9	natriumlaureth-4-carboxylat	3
-	oleylalcohol -20 EO	1
26635-92-7	stearylaminoxethylat	12

Konserveringsmidler		
CAS-nr	Stofnavn	Antal
3380-34-5	triclosan	3
7632-00-0	natriumnitrit	3
26172-55-4	5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one	2

Andre stoffer		
CAS-nr	Stofnavn	Antal
84-74-2	dibutylphthalat ¹	2
64-19-7	eddikesyre	2
-	fortykkelsesmiddel	3
-	imprægnerende plantesaft	1
-	lædernæring trukket på planter	1
131-57-7	2-hydroxy-4-methoxybenzophenon	1
-	plantesaft og blomster nektar	1
-	skumdæmper	2
78-51-3	tris(2-butoxyethyl) phosphate ³	2
7582-20-8	zirkoniumacetat ⁴	4

1) Blødgøringsmiddel

2) Solfilter, stabilisator

3) Blødgøringsmiddel, flammehæmmer

4) Krydsbinder

Af tabel 5 fremgår det, at de hyppigst forekommende indholdsstoffer i de 189 produkter er:

- 2-propanol (46 produkter, 24 %)
- propan (34 produkter, 18 %)
- butan (34 produkter, 18 %)
- naphtha (råolie), hydrogenbehandlet tung (26 produkter, 14 %)
- naphtha (råolie), hydrogenbehandlet let (18 produkter, 9,5 %)
- heptan/heptanblanding (19 produkter, 10 %)
- testbenzin (aromatfri) (19 produkter, 10 %)

3.2.1 Opløsningsmidler

Organiske opløsningsmidler kan opløse fedt, voks og olie. Opløsningsmidlerne anvendes til at opløse de olier og vokse som tilsættes produkterne for at gøre fodtøjet vandafvisende. Efter påføringen fordamper opløsningsmidlerne og efterlader en vandafvisende hinde på fortøjet. De organiske opløsningsmidler kan også indgå i produkterne som rensemiddel til afrensning af fedt og oliepletter på fodtøjet.

Der er registreret 29 forskellige opløsningsmidler. Opløsningsmidlerne fordeler sig på: kulbrintedestillater (13), aromatiske kulbrinter (2 – xylene og toluen), alkoholer og glycoler (8), acetater (3) og ketoner (3). Hyppigst forekommende er kulbrintedestillater og isopropanol. Opløsningsmidler indgår i alle produkttyperne undtagen læderfedt.

Testbenzin er en tysk betegnelse, der dækker over, hvad vi på dansk vil kalde mineralsk terpentin CAS-nr: 64742-82-1. Typisk kogepunktsinterval for mineralsk terpentin af denne type er fra 130-200°C. Seidegrensenbenzin er et kulbrintedestillat med et specielt kogepunktsinterval i dette tilfælde 100 til 140°C, man kalder også denne type kulbrinter for SPB (special boiling point), specialbenzin eller ekstraktionsbenzin.

3.2.2 Voks, fedt og olier

Voks, fedt og olier anvendes i produkterne som blødgørende og vandafvisende midler.

De registrerede typer af voks og olier kan opdeles i naturlige (f. eks. bivoks og olivenolie), mineralske (f.eks. paraffinvoks og vaseline olier) og syntetiske (silicone olie). Siliconeolier anvendes som imprægnering, idet der efter påføring dannes en vandafvisende overflade på fodtøjet. Silicone forekommer i alt i 10 produkter: der er tale om octamethyltrisiloxan (2 produkter) polydimethylsiloxan (1 produkt) samt uspecificeret silicone (7 produkter).

3.2.3 Polymere

Polymerer er forbindelser der er dannet af små byggestene og kædet sammen til et netværk af molekyler, der danner en film eller overfladebelægning på de materialer, hvor på de påføres.

Registreringen viser, at yderligere 8 produkter indeholder polymerer, hvoraf der i to tilfælde er tale om en uspecificeret resin (også kaldet harpiks eller polymer), i 1 tilfælde en maleinat harpiks og i 5 af tilfældene fluorcarbonharpiks

Fluorcarbonharpikser anvendes typisk som imprægneringsmiddel sammen med silicone.

3.2.4 Drivgasser

De hyppigst forekommende drivgasser er butan og propan, der hver forekommer i 34 aerosol produkter. Det er ikke noget tilfælde, at de to stoffer har den samme forekomst, idet man som oftest anvender en blanding af butan og propan som drivmiddel. Enkelte produkter indeholder isobutan i stedet for butan.

Den samlede forekomst af heptan er 19 produkter. Som det fremgår af tabel 16 i kapitel 5 er heptan registreret med to forskellige klassificeringer, hvoraf

den der svarer til CAS-nr: 142-82-5, svarer til den officielle klassificering. Da det ikke umiddelbart kan afgøres, hvad betegnelsen "heptan blanding" dækker over, og der ikke er angivet noget CAS-nr., er det ikke muligt at afgøre, hvorvidt den anden klassificering er korrekt.

3.2.5 Farvestoffer

Der er registreret i alt 7 farvestoffer, hvoraf de 2 er angivet med specifikt navn og CAS-nr., se tabel 6.

C.I. navn	Kemisk navn	CAS-nr
C.I. Pigment Metal 1	Aluminium	7429-90-5
C.I. Solvent Black 29 (RL)	- [Metal kompleks]	61901-87-9

Tabel 6 Registrerede navngivne farvestoffer

Denne tabel kan suppleres med de i tabel 7 angivne farvestoffer, der er fundet ved hjælp af udtrækket fra SPIN (imprægneringsmidler). Udover disse farvestoffer vil der dog være tale om et betydeligt større antal farvestoffer i skoplejemidler, herunder titandioxid og carbon black som nævnt i indledningen, men oplysninger om farvestoffer fremgår sjældent af produkternes sikkerhedsdatablade.

C.I. navn	Kemisk navn	CAS-nr
C.I. Pigment Yellow 42	Jernhydroxid gul	51274-00-1
C.I. Pigment Blue 15	Kobberphthalocyanin	147-14-8
C.I. Pigment White 4	Zinkoxid	1314-13-2
C.I. Pigment Green 42	Phthalocyanin Grøn	1328-53-6
C.I. Pigment Violet 23	Diindolo(3,2-b:3',2'-m-)triphenodioxazin, 8,18-dichlor-5,15-diethyl-5,15-dihydro-	6358-30-1
C.I. Pigment Yellow 42	Blyoxid	1317-36-8
C.I. Pigment White 6	Titandioxid	13463-67-7
C.I. Pigment black 6 og 7	Carbon black	1333-86-4

Tabel 7 Farvestoffer i imprægneringsmidler registreret i SPIN

3.2.6 Duftstoffer

Det er registreret, at 5 produkter indeholder duftstoffer, men duftstoffet er kun specificeret i et enkelt tilfælde, nemlig D-limonen. Der er formodentlig væsentlig flere af produkterne, der indeholder parfume, idet flere af de vandbaserede skosværter og plejemidlerne dufter. Duftstoffer kan tilsættes for at tilføre en duft eller for at kamouflere en dårlig lugt.

3.2.7 Overfladeaktive stoffer

De fleste af de overfladeaktive stoffer er nonioniske tensider, men der forekommer dog et enkelt anionisk tensid (natriumlaureth-4-carboxylat), en fedtsyreamin (stearylaminooxethylat) og en ammoniumsæbe. Af de overfladeaktive stoffer er stearylaminooxethylat det hyppigst forekommende, idet det forekommer i 12 produkter i alt. Ifralan er et handelsnavn, men der er formodentlig tale om et nonionisk tensid af typen alkylphenolethoxylat. De overfladeaktive stoffer kan være tilsat på grund af deres rengørende (fedtopløsende) virkning, for at gøre det lettere for de plejende stoffer at trænge ind i fortøjet eller som emulgatorer i vandbaserede produkter.

3.2.8 Konserveringsmidler

Der er registreret 3 konserveringsmidler, to af dem forekommer i 3 produkter, mens det sidste kun forekommer i 1 produkt. Det vil sige, at 7 produkter indeholder konservering. Det reelle antal produkter, der indeholder konservering, er formodentligt større, da omkring 10-15 % er vandbaserede produkter, og disse må derfor formodes at være konserverede. De vandbaserede produkter forekommer hovedsageligt mellem rens- og plejemidlerne.

3.2.9 Andre stoffer

Udover ovenstående er der registreret 10 stoffer i kategorien "Andre stoffer", heriblandt naturlige ingredienser som plantesafter og blomsternektar samt indholdsstoffer, der virker som blødgøringsmidler, stabilisatorer og flammehæmmere.

3.3 Sammenfatning

Kortlægningen af indholdsstoffer bekræfter formodningen om, at der kan findes uønskede indholdsstoffer i skoplejemidler.

En meget stor del af de registrerede produkter indeholder opløsningsmidler af forskellige typer – hyppigst forekommende er 2-propanol (vandblandbare produkter) og kulbrentedestillater (opløsningsmiddelbaserede (ikke vandblandbare) produkter og vandige emulsioner). Opløsningsmidler af typen C9-12 isoalkaner, som er optaget på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer, er ikke specifikt angivet som indholdsstof i nogen af de produkter, hvor der haves oplysninger om indholdsstoffer.

Der er fortrinsvis udtaget produkter til analyse i produkter, hvor der ikke i forvejen forelå oplysninger om indholdsstoffer.

Det forventes, at de vandbaserede produkter, herunder vandige emulsioner, kan indeholde konserveringsmidler.

To af produkterne indeholder dibutylphthalat i mængder på < 2,5 %. Dibutylphthalat er klassificeret reproduktionstoksisk henholdt til klassificeringsbekendtgørelsen. Det er således ikke lovligt at sælge produktet til private, hvis indholdet af dibutylphthalat er 0,5 % eller derover, det vil sige, der kan være tale om ulovlige produkter. Begge produkter er senere oplyst at være udgået af markedet.

3.4 Estimat af forbruget

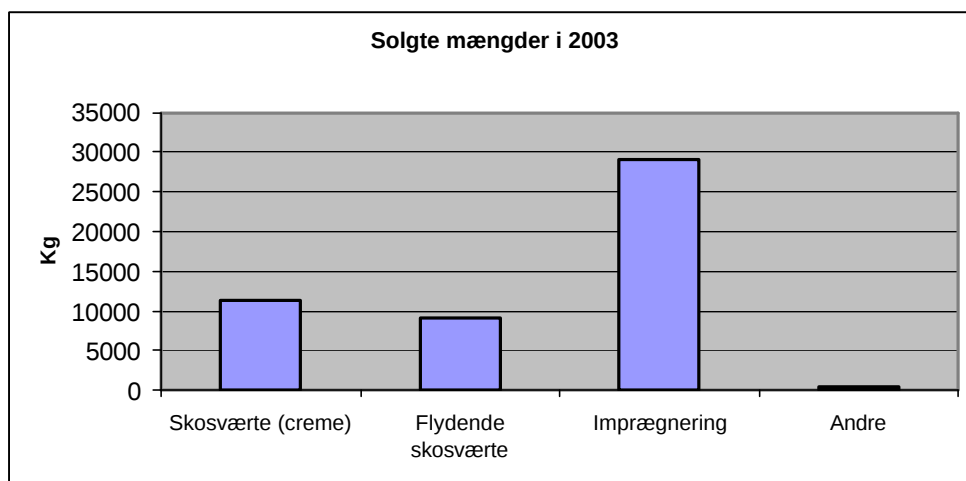
Det er forsøgt at få et billede af de relative mængder, der sælges af forskellige produkttyper, ved kontakt til de enkelte leverandører. De relative mængder er væsentlige ved udvælgelsen af, hvilke produkter der skal udtages til analyse og i forbindelse med den efterfølgende eksponeringsvurdering.

Det er imidlertid kun lykkedes at få oplyst mængder fra 4 leverandører. Salget af skoplejemidler i 2003 er på baggrund af de modtagne oplysninger oplyst til 50.000 kg (50 ton), med en fordeling på produktkategorier som vist i figur 5.

Da ikke alle leverandører har ønsket at oplyse salgstal, er den samlede solgte mængde i Danmark imidlertid reelt højere end de overstående oplyste mængder, men den procentvise fordeling på produkttyper antages at være retvisende.

Som det fremgår af figuren var salget af imprægneringsmidler i 2003 på ca. 29 ton og imprægneringsmidlerne udgjorde 58 % af salget af skoplejemidler. Salget af skosvæerte (summen af cremer og flyende produkter) udgjorde ca. 20,5 ton svarende til 41 % af de solgte skoplejemidler. Andre skoplejemidler gjorde ca. 1 % svarende til ca. 0,5 ton.

Figur 5 Salg i 2003 fordelt på produkttyper.



3.5 Udvælgelse af produkter til analyse

På baggrund af tidligere rapporter og udtræk fra SPIN-databasen kan det forudses, at produkterne kunne indeholde følgende stoffer optaget på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer:

- C₉₋₁₂ isoalkaner (imprægneringsmidler)
- Octamethylcyclotetrasiloxane (siliconebaserede imprægneringsmidler)
- PFOS-forbindelser (imprægnering og skosvæerte)
- Visse azofarvestoffer (farvet skosvæerte og farvede plejemidler) samt andre problematiske stoffer som
- Konserveringsmidler herunder isothiazolinoner (vandbaserede produkter)
- Forskellige opløsningsmidler (herunder benzen, trichlorethylen og 1,1,1-trichlorethan)

Kortlægningen af indholdsstoffer understøtter denne antagelse, idet produkterne indeholder stoffer som fluorcarbonharpiks, silicone, konserveringsmidler og farvestoffer. Desuden indeholder et meget stort antal af produkterne opløsningsmidler. Med henblik på at undersøge om produkterne indeholder nogen af de overfor nævnte problematiske stoffer, er der opstillet et analyseprogram, der indeholder følgende analyser:

- Organiske opløsningsmidler (findes i ikke-vandbaserede produkter og evt. i vandige emulsioner)
- Konserveringsmidler (anvendes i vandbaserede produkter og emulsioner)

- Chlormethyl- og methylisothiazoloner (konservering i vandbaserede produkter)
- Røntgen (screening for tungmetaller, som bl.a. kan forekomme som urenheder og indgå i farvestoffer)
- Octamethylcyclotetrasiloxan (kan forekomme i produkter der indeholder silicone)
- PFOS-forbindelser (kan forekomme i produkter der indeholder fluorcarbonharpiks)
- Azofarvestoffer¹⁴ (kan forekomme i produkter, der indeholder røde, gule, orange og brune farvestoffer)
- C9-C12 isoalkaner (kan forekomme i produkter der indeholder organiske opløsningsmidler, vides at forekomme i visse imprægneringsmidler).

Kriterierne for udvælgelse af produkter til analyse har været følgende:

- Produkterne skal repræsentere forskellige produktkategorier
- Produkterne skal repræsentere forskellige leverandører
- Produkterne skal repræsentere forskellige tilstandsformer
- Der skal være begrundet formodning om, at produktet indeholder problematiske stoffer – alternativt kan der være tale om, at indholdsstofferne i produktet er ukendt eller at mængden af et indholdsstof bør kontrolleres

Der er således udtaget 14 produkter (ca. 7 %) til analyse. Fordeling på produkttyper, leverandører, tilstandsformer og leverandører fremgår af tabel 8

Tabel 8 Produkter udtaget til analyse

ID-nr	Produkttype	Leverandør ID	Tilstandsform	Opl. om indholdsstoffer
114	Imprægnering	1	Væske	+
301	Imprægnering	15	Spray	+
309	Imprægnering	7	Aerosol	-
40	Plejemiddel, farvet	5	Væske	+
304	Rensemiddel	17	væske (påføringssvamp)	-
296	Rensemiddel	7	Pasta	-
314	Skosvæerte	-	væske (påføringssvamp)	-
256	Skosvæerte, farvet	9	Pasta	-
266	Skosvæerte, farvet	5	Pasta	+
319	Skosvæerte	6	Pasta	+
168	Flydende svæerte, farvet	14	væske (påføringssvamp)	+
124	Opfrisker, farvet	1	Aerosol	+
123	Farve, farvet	15	Væske	+
27	Andet middel	1	Væske	-

For de farvede produkter er der udtaget røde, brune og gulbrune nuancer.

¹⁴ Blandt farvestofferne er følgende pigmenter potentielle PBT-stoffer: C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment yellow 13, C.I. Pigment orange 13, C.I. Pigment red 224 og C.I. Pigment yellow 14.

4 Analyser

På baggrund af resultaterne af kortlægningen er der i samarbejde med Miljøstyrelsen udvalgt en række produkter til analyse for udvalgte kemiske stoffer, idet der er lagt vægt på problematiske farvestoffer, PFOS-forbindelser samt eventuelle andre indholdsstoffer, der kan være problematiske for mennesker og miljø. Der blev udarbejdet et endeligt analyseprogram til kvalitative og kvantitative analyser af de udvalgte produkter.

4.1 Analyseprogram

Nedenfor er det analyseprogram, der er udarbejdet på baggrund af de foregående faser, beskrevet.

4.1.1 Røntgen (screening for tungmetaller)

Der foretages en røntgenscreening for at identificere grundstoffer, herunder eventuelle tungmetaller. Tungmetallerne kan forekomme i form af urenheder eller som bestanddele af farvepigmenter.

En delprøve af produkterne blev undersøgt ved røntgenteknik for indhold af alle metaller. Analyseusikkerhed: 10% RSD. Nøjagtigheden af røntgenanalyserne er ringe, da der er kalibreringsvanskeligheder, især ved komplekse matricer. Analysen skal derfor betragtes som en screeningsanalyse. Detektionsgrænse: 5-10 mg/kg.

4.1.2 PFOS-forbindelser

Der foretages en analyse for PFOS-forbindelser, da tidligere undersøgelser har vist, at disse stoffer kan forekomme i imprægneringsmidler.

En delprøve ekstraheres med methanol, hvorefter ekstraktet analyseres direkte ved omvendt fase-kolonne væskechromatografi med massespektrometrisk detektor (HPLC-MS). Der detekteres ved elektrospay ionisering i negativ mode. Der anvendes kalibrering med eksterne standarder analyseret i serie med prøven.

Detektionsgrænsen er 0,1 mg/kg, og analyseusikkerheden er 15%RSD.

Analysen omfatter følgende komponenter: perfluorobutansulfonat, perfluorohexansulfonat, perfluorooktansulfonat, perfluorodecansulfonat, perfluorooktansulfonamid, N-ethyl perfluorooktansulfonamid, perfluoroheptansyre og perfluorooktansyre. Analysen er foretaget i dobbeltbestemmelse.

4.1.3 Octamethylcyclotetrasiloxan

Octamethylcyclotetrasiloxan er på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer, da stoffet er klassificeret som reproduktionstoksisk (Rep3;R62 R53), og da

stoffet er vurderet som et PBT¹⁵ og vPvB¹⁶ stof. Det antages, at dette stof kan forekomme i produkter, der indeholder silicone.

En delprøve tilsættes dichlormethan, udrystes i 2 timer og henstår ved stuetemperatur i 16 timer. En delprøve af ekstraktet analyseres direkte ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS).

Detektionsgrænsen er 1 mg/kg, og analyseusikkerheden er 10-15%RSD.

4.1.4 Organiske opløsningsmidler

En delprøve ekstraheres med DMF (dimethylformamid) tilsat interne standarder. En delprøve af ekstraktet udtages og analyseres direkte ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS) ved at scanne over et større masseområde. Alle identifikationer af stoffer er foretaget ud fra massespektret ved sammenligning med massespektre i et databibliotek. Indholdet beregnes overfor interne standarder.

Rapporteringsgrænsen er 10-100 mg/kg, og analyseusikkerheden er 25-50%RSD. Rapporteringsgrænsen ligger over detektionsgrænsen, idet rapporteringsgrænsen er den koncentration, der i dette tilfælde skønnes interessant – her fastsat til 10-100 mg/kg svarende til 0,001 til 0,01 %. Metodemæssigt er det altså muligt at gå længere ned i koncentration, men anstrengelserne vil ikke stå mål med resultatet.

4.1.5 C₉₋₁₂ isoalkaner

En delprøve af produktet med kendt vægt ekstraheres med dichlormethan. En delprøve udtages og analyseres direkte ved kombineret gas chromatografi og massespektrometri (GC/MS) ved at scanne over et større masseområde. Indholdet beregnes som isoalkan (C₁₀). Rapporteringsgrænsen er 5000 mg/kg, og analyseusikkerheden er 15-20%RSD.

Rapporteringsgrænsen ligger over detektionsgrænsen, idet rapporteringsgrænsen er den koncentration, der i dette tilfælde skønnes interessant – her fastsat til 5000 mg/kg svarende til 0,5 %. Metodemæssigt er det altså muligt at gå længere ned i koncentration, men anstrengelserne vil ikke stå mål med resultatet.

4.1.6 Konserveringsmidler

Benzylbenzoat, benzylalkohol, cresoler, parabener og ethylenoxid kan medtages i GC/MS screeningen, hvor der beregnes overfor eksterne standarder.

Detektionsgrænsen skønnes til 10 mg/kg og analyseusikkerheden til 15%RSD.

Ved analysen for chlormethyl- og methylisothiazoloner (Kathon) udtages en repræsentativ delprøve som fortyndes i demineraliseret vand. Til opløsningen sættes to dråber koncentreret saltsyre, hvorefter der filtreres gennem 0,45µm filter. Den filtrerede opløsning analyseres ved væskekromatografi med UV-detektion (HPLC/DAD).

Detektionsgrænsen anslås til 10-100 mg/kg. Analyseusikkerheden er 10-15%.

¹⁵ Persistent, bioakkumulerende og toksisk

¹⁶ Meget persistente og meget bioakkumulerende stoffer

4.1.7 Azofarvestoffer

Prøverne ekstraheres med en vandig buffer opløsning og reduceres med dithionit, hvorved amindelen fraspaltes azofarvestoffet. Reaktionsprodukterne ekstraheres med t-butylmethylether, hvorefter ekstrakterne analyseres ved brug af højtryksvæskechromatografi med Diode-Array Detektion (HPLC/DAD).

Detektionsgrænsen er 30 mg/kg, og analyseusikkerheden er 15%RSD.

Analysen inkluderer følgende aromatiske aminer: 2,4-diaminoanisol, 2,4-toluylendiamin, o-toluidin, 4,4-oxydianilin, benzidin, p-chloranilin, p-cresidin, 4,4'-methylendianilin, 2-naphthylamin, 4,4-thiodianilin, 3,3-dimethoxybenzidin, 4-chlor-o-toluidin, 2,4,5-trimethylanilin, 3,3-dimethylbenzidin (= o-Tolidin), 3,3-dimethyl-4,4-diaminodiphenyl methan, 4-amino-diphenyl, 3,3-dichlorbenzidin og 4,4-methylen-bis(2-chlor-anilin).

4.1.8 Chlorparaffiner

En delprøve af produktet med kendt vægt ekstraheres med n-heptan. En delprøve udtages og analyseres direkte ved kombineret gas chromatografi og electron capture detection (GC/ECD). Indholdet beregnes kvantitativt.

Detektionsgrænsen er 50 mg/kg, og analyseusikkerheden er 15-20%RSD.

4.1.9 GC/MS – screening for ekstraherbare organiske stoffer

En delprøve ekstraheres med dichlormethan tilsat interne standarder. En delprøve af ekstraktet udtages og analyseres direkte ved kombineret gaschromatografi og massespektrometri (GC/MS) ved at scanne over et masseområde. Alle identifikationer af stoffer er foretaget ud fra retentionstiden og massespektret ved sammenligning med massespektre i et databibliotek. Indholdet beregnes semikvantitativt.

Rapporteringsgrænsen er 10 mg/kg. Rapporteringsgrænsen ligger over detektionsgrænsen, idet rapporteringsgrænsen er den koncentration, der i dette tilfælde skønnes interessant – her fastsat til 10 mg/kg svarende til 0,001 %. Metodemæssigt er det altså muligt at gå længere ned i koncentration, men anstrengelserne vil ikke stå mål med resultatet. Da der er tale om en screeningsundersøgelse, angives der ikke nogen analyseusikkerhed.

4.2 Analyseresultater

4.2.1 Røntgen

Tre produkter blev analyseret for grundstoffer ved brug af røntgenteknik, og resultatet af analyserne er angivet i tabel 10. Resultatet er angivet som intervaller, da analysen er en screening. Intervallerne er angivet som:

- x: indhold mellem detektionsgrænsen og 100 mg/kg
- xx: indhold mellem 100 mg/kg og 1.000 mg/kg
- xxx: indhold mellem 1.000 mg/kg og 10.000 mg/kg
- xxxx: indhold mellem 10.000 mg/kg og 100.000 mg/kg

De grundstoffer, der ikke er nævnt i tabellen, er ikke påvist ved analysen. Der er foretaget enkeltbestemmelse. Enheden er mg/kg og detektionsgrænsen er 10-20 mg/kg. Da der er tale om en screeningsundersøgelse angives der ikke nogen analyseusikkerhed.

Tabel 10 Resultater af analyse for grundstoffer. Resultaterne er angivet i intervaller i enheden mg/kg.

ID-nr	40	256	314
Natrium	xx	xxx	xx
Aluminium	< 20	xxx	xx
Silicium	x	xxxx	xx
Phosphor	-	xx	-
Svovl	xx	xxx	xx
Chlor	-	xxx	xx
Kalium	-	xx	-
Calcium	-	xx	x
Titan	-	xxxx	-
Mangan	-	xxx	-
Jern	-	x	-
Strontium	-	x	-
Barium	-	xxx	-

-: betyder ikke påvist over detektionsgrænsen (10-20 mg/kg)

4.2.2 PFOS-forbindelser

Fire produkter blev analyseret i dobbeltbestemmelse for otte specifikke PFOS-forbindelser. Der kunne udelukkende påvises komponenter i ét produkt, hvor der blev detekteret to PFOS-forbindelser. Resultaterne fra dobbeltbestemmelsen er angivet i tabel 11. Enheden er mg/kg, og detektionsgrænsen er 0,1 mg/kg.

Tabel 11 Resultater af analyse for PFOS-forbindelser. Resultaterne er angivet i mg/kg.

ID-nr	40		114		301		309	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Perfluorobutansulfonat	-	-	-	-	-	-	-	-
Perfluorohexansulfonat	-	-	-	-	-	-	-	-
Perfluorooktansulfonat	-	-	-	-	-	-	-	-
Perfluorodecansulfonat	-	-	-	-	-	-	-	-
Perfluorooktansulfonamid	-	-	-	-	-	-	-	-
N-ethyl perfluorooktansulfonamid	-	-	-	-	-	-	-	-
Perfluoroheptansyre	-	-	-	-	1,1	1,1	-	-
Perfluorooktansyre	-	-	-	-	0,36	0,36	-	-

-: betyder ikke påvist over detektionsgrænsen

4.2.3 Octamethylcyclotetrasiloxan

Der blev foretaget analyse for Octamethylcyclotetrasiloxan i otte skoplejeprodukter. Analysen blev foretaget i dobbeltbestemmelse, og resultaterne er angivet i tabel 12. Enheden er mg/kg, og detektionsgrænsen er 0,5 mg/kg.

Tabel 12 Resultater af analyse for Octamethylcyclotetrasiloxan. Resultaterne er angivet i mg/kg.

ID-nr	27		40		114		123	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Octamethylcyclotetrasiloxan*	-	-	0,76	0,82	1,5	1,8	3,4	3,4
ID-nr	168		301		309		319	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Octamethylcyclotetrasiloxan*	1,8	1,6	0,96	0,80	-	-	-	-

-: betyder ikke påvist over detektionsgrænsen * CAS-nr: 556-67-2

4.2.4 Opløsningsmidler

Ved screeningen for opløsningsmidler blev der påvist komponenter i alle 6 analyserede produkter. I tre af produkterne blev der påvist mineralsk terpentin i koncentrationer på henholdsvis 72, 88 og 85 %. I et imprægneringsmiddel (ID301) blev der fundet 93 % isopropanol og i et rensemiddel (ID296) blev der fundet 30 % ethanol. I den sidste prøve blev der kun fundet små mængder methylethylketon (0,02 %) og xylene (0,004 %), hvilket formodentligt er urenheder i produktet. Analysen er udelukkende foretaget i enkeltbestemmelse som angivet i tabel 13. Enheden er mg/kg, og detektionsgrænsen er 10 mg/kg.

Tabel 13 Resultater af analyse for opløsningsmidler. Resultaterne er angivet i mg/kg.

	256	266	296	301	314	319
Mineralsk terpentin*α	720.000	880.000	-	-	-	850.000
Isopropanol	-	-	-	930.000	-	-
Ethanol	-	-	30.000	-	-	-
Methylethylketon	-	-	230	-	200	-
Xylen	-	-	-	-	40	-

-: betyder ikke påvist over detektionsgrænsen

*: kan indeholde andre kulbrinter

α: kvantificeringen er usikker, idet der er stor forskel på mineralsk terpentin, hvorfor den beregnede mængde afviger en del i forhold til, hvilket stof der kvantificeres som.

4.2.5 C₉₋₁₂ Isoalkaner

Tre af produkterne blev analyseret for isoalkaner (C₉₋₁₂). I et af produkterne blev der påvist isoalkaner i en koncentration på 26-27 %. I de to øvrige prøver blev der ikke påvist isoalkaner over rapporteringssgrænsen på 5000 mg/kg (0,5%).

Tabel 14 Resultater af analyse for C₉-C₁₂ isoalkaner. Resultaterne er angivet i mg/kg.

ID-nr	256		296		314	
	A	B	A	B	A	B
C ₉ -C ₁₂ -Isoalkaner	270.000	260.000	-	-	-	-

∴ betyder ikke påvist over rapporteringsgrænsen

Det produkt der indeholder isoalkaner indeholder ligeledes mineralsk terpentin. Indholdet af isoalkaner antages at være en delmængde af mængden af mineralsk terpentin.

Mineralsk terpentin indeholder typisk op til 48 % alkaner. Produkt 256 indeholder 72 % mineralsk terpentin og et indhold på 26,5 % isoalkaner i produktet vil svare til at den mineralske terpentin indeholder ca. 37 % isoalkaner, hvilket ikke er urealistisk. Desuden synes det usandsynligt, at producenten skulle vælge at bruge flere forskellige typer kulbrintedestillater som opløsningsmiddel i produktet.

4.2.6 Konserveringsmidler

Der blev analyseret for et udvalg af konserveringsmidler i fem produkter:

ID-nr. 27, 40, 124, 296 og 304

Analysen inkluderede følgende konserveringsmidler:

Methylparaben, ethylparaben, propylparaben, butylparaben, benzylbenzoat, o-cresol, m+p-cresol og benzylalkohol. Detektionsgrænsen for parabenerne og benzylbenzoat er 20 mg/kg med undtagelse af produkt nr. 124, hvor detektionsgrænsen for propylparaben blev hævet til 60 mg/kg pga. interferens. Detektionsgrænsen for cresolerne og benzylalkohol er 50 mg/kg. Ingen af konserveringsmidlerne kunne påvises i de undersøgte produkter over detektionsgrænsen.

Indholdet af chlormethyl- og methylisothiazoloner blev undersøgt i 6 produkter:

ID-nr. 27, 40, 123, 124, 296 og 304

Der kunne ikke påvises et indhold af chlormethyl- og methylisothiazoloner i de undersøgte produkter over detektionsgrænsen på 50 mg/kg.

4.2.7 Azofarvestoffer

Der blev analyseret for aromatiske aminer fra azofarvestoffer i 5 produkter:

ID-nr. 40, 123, 124, 168 og 256

Der kunne ikke påvises aromatiske aminer over detektionsgrænsen på 100 mg/kg i de undersøgte produkter. Detektionsgrænsen blev hævet til 100 mg/kg pga. interferens fra de høj koncentrerede farvestoffer i produkterne.

Følgende aminer var inkluderet i analysen:

2,4-Diaminoanisol, 2,4-toluylendiamin, o-toluidin, 4,4-oxydianilin, benzidin, p-chloranilin, p-cresidin, 4,4'-methylendianilin, 2-naphthylamin, 4,4-thiodianilin, 3,3-dimethoxybenzidin, 4-chlor-o-toluidin, 2,4,5-trimethylanilin, 3,3-dimethylbenzidin (= o-tolidin), 3,3-dimethyl-4,4-diaminodiphenyl

methan, 4-aminodiphenyl, 3,3-dichlorbenzidin og 4,4-methylen-bis(2-chlor-anilin).

4.2.8 Chlorparaffiner

Der blev analyseret for chlorparaffiner i 2 produkter:

Nr. 256 og 266

Der kunne ikke påvises chlorparaffiner over detektionsgrænsen på 50 mg/kg i de undersøgte produkter.

4.2.9 GC/MS-screening

Tabel 15 Resultater af GC/MS-screening. Resultaterne er angivet i mg/kg.

	266	301
Borsyre (H_3BO_3)-tri(1-methylethyl)ester	-	12
1H,1H, 2H, 2H-perfluorooctylidid	-	13
2,2,4,6,6-pentamethylheptan	-	22
1H,1H, 2H, 2H-perfluorodecylidid	-	20
Kulbrinteblending (alifatiske kulbrinter fra C_9 til C_{11}) ¹⁷	700.000	-
Bornylacetat	360	-
Butyleret hydroxytoluen (BHT)	1200	-
Voks	250.000	-
Sum af uidentificerede	-	370

-: betyder ikke påvist over detektionsgrænsen

Det er ved GC-MS screeningen påvist, at produkt ID266 indeholder 70% af et alifatisk kulbrintedestillat og 25 % voks, hvorved produktets sammensætning minder om den der er opgivet for de øvrige skosværter. Desuden blev der fundet BHT som er et konserveringsmiddel i en koncentration på 0,12 %.

Produkt ID266 indeholder ifølge analysen for opløsningsmidler 88 % mineralsk terpentin, og ifølge GC/MS-screeningen 70 % alifatiske kulbrinter (C_{9-11}), hvilket kunne tyde på at produktet indeholder en mineralsk terpentin med et aromatindhold på omkring 20 %, hvilket er et typisk aromatindhold for den type af mineralsk terpentin. Aromatindhold kan dog ikke bestemmes eksakt på baggrund af de foreliggende analyseresultater.

Produkt ID301 viste sig at indeholde meget små mængder perfluorid forbindelser (mindre end 0,002%) og yderligere en meget lille mængde pentamethylheptan (0,0022 %), som må betragtes som urenheder i produktet.

4.3 Sammenfatning af analyseresultater

Der blev ikke fundet nogen af de konserveringsmidler, der blev analyseret for. Til gengæld blev der ved GC-MS screeningen fundet BHT i en af prøverne i en koncentration på 0,12 %. Der blev ikke fundet azofarvestoffer i koncentrationer over de respektive detektionsgrænser i nogen af de analyserede prøver. I sikkerhedsdatabladet for produkt nummer 123 er der angivet et indhold på 0,15 til 0,25 % 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, men det er muligt, at produktet siden er blevet reformuleret og ikke længere indeholder stoffet.

¹⁷ Hovedsageligt C_{9-11} , med der kan være en minimal forekomst af C_{12} .

Der blev fundet meget små mængder af 2 PFOS-forbindelser (henholdsvis 1,1 og 0,36 mg/kg) i 1 ud af de 4 analyserede prøver af imprægneringsmidler. De fundne mængder PFOS-forbindelser forekommer sandsynligvis som urenheder i en flourcarbonpolymer, der er tilsat på grund af de vand- og smudsafvisende egenskaber.

Der blev ligeledes fundet meget små mængder (fra 0,79 til 3,4 mg/kg) octamethylcyclotetrasiloxan i 5 ud af de 8 analyserede produkter. 3 af de 5 produkterne vides at indeholde silicone. Det formodes at octamethylcyclotetrasiloxan forekommer som urenhed i siliconeolien, der forekommer i produktet på grund af de imprægnerende og plejende egenskaber.

Ved røntgenscreeningen af 3 produkter blev der i 2 af produkterne ikke fundet metaller, herunder tungmetaller, i koncentrationer over 1000 mg/kg (svarende til 0,1 %) og for langt de fleste stoffer lå indholdet under detektionsgrænsen (enten 10 eller 20 mg/kg).

I den tredje prøve blev der fundet et indhold af silicium og titan på mellem 10.000 og 100.000 mg/kg svarende til mellem 1 til 10 %. Disse grundstoffer stammer sandsynligvis fra siliciumdioxid (SiO_2) og titandioxid (TiO_2), der anvendes som henholdsvis fyldstof og som farvepigment. Prøven indeholdt desuden Na, Al, S, Cl, Mn og Ba i koncentrationer på mellem 1.000 og 10.000 mg/kg svarende til 0,1-1 %. Disse grundstoffer formodes at stamme fra farvepigmenter, idet det aktuelle produkt er en farvet skosværte. Indholdet af chlor kan dog stamme fra andre forbindelser f. eks chlorparaffiner eller chlorerede opløsningsmidler.

Mange af produkterne indeholder organiske opløsningsmidler, med henblik på at opløse snavs på fodtøjet, eller for at opløse de plejende olier og vokser i produktet. Ved screeningen af 6 produkter for opløsningsmidler blev der fundet mineralsk terpentin i tre af produkterne (alle skosværter) i koncentrationer på henholdsvis 72, 88 og 85 %. I et imprægneringsmiddel (ID301) blev der fundet 93 % isopropanol og i et rensemiddel (ID296) blev der fundet 30 % ethanol. I den sidste prøve blev der kun fundet små mængder methylethylketon (0,02 %) og xylen (0,004 %), hvilket formodentligt er urenheder i produktet.

Af de 3 prøver, der var udtaget til specifik analyse for opløsningsmidlet C_9 - C_{12} isoalkaner, blev der fundet 265.000 mg/kg svarende til 26,5 % i en af prøverne.

Resultaterne af analyserne er sammenfattet i tabel 16 nedenfor, idet de analyser, der er udført for hvert produkt, er markeret, og påvist indhold af stoffer på $\pm 0,1$ % er angivet.

Tabel 16 Påvist indhold af stoffer i koncentrationer på 0,1 % eller derover

ID	Kategori	Analyser	Røntgen	Opløsningsmidler	C9-12 isoalkaner	GC/MS screening
27	Andre specialmidler					
40	Plejemiddel *		-			
114	Imprægnering					
123	Farve *					
124	Opfrisker *					
168	Flydende sværte *					
256	Sværte *		Na, Al, Si, S, Cl, Ti, Mn, Ba	72 % Mineralsk terpentin	26,5 %	
266	Sværte			88 % Mineralsk terpentin		70 % Alifatiske kulbrinter 25 % voks 0,12 % BHT
296	Rensemiddel			30 % ethanol	-	
301	Imprægnering			93 % propan- 2-ol		-
304	Rensemiddel					
309	Imprægnering					
314	Sværte **		-	-	-	
319	Sværte **			85 % Mineralsk terpentin		
	:Analysen ikke udført					

- : < 0,1%

* Farvet produkt ** Sort

På baggrund af analyseresultaterne kan det konkluderes, at der ikke er fundet væsentlige mængder af hverken PFOS eller octamethyltetrasiloxan. Der blev kun fundet PFOS-forbindelser i et enkelt af de fire analyserede produkter og det i en samlet mængde på 1,5 mg/kg svarende til 0,00015 %.

Der blev fundet meget små koncentrationer af octamethylcyclotetrasiloxan i 5 ud af de 8 analyserede prøver, og den højeste koncentration var 3,4 mg/kg svarende til 0,00034 %.

De meget lave koncentrationer af disse stoffer tyder på, at de forekommer som urenheder fra henholdsvis fluorcarbonpolymere og silicone.

Der er heller ikke fundet konserveringsmidler eller azofarvestoffer i nogen af de analyserede prøver.

Til gengæld bekræfter analyserne, at en del skoplejemidler indeholder opløsningsmidler, da der er fundet store mængder af henholdsvis mineralsk terpentin (72, 88 og 85%) i 3 produkter, samt henholdsvis 93 % propanol og 30 % ethanol i 2 produkter. Der blev desuden fundet 26,5 % C₉-C₁₂ isoalkaner i 1 ud af 3 produkter, der blev analyseret for dette specifikke opløsningsmiddel.

Produkt ID 266 indeholdt ifølge leverandørens oplysninger 10-25 % terpentiniolie. Dette kunne ikke bekræftes ved analyse for organiske opløsningsmidler, der viste et indhold på 88 % mineralsk terpentin. Ved en anden analysemetode blev der i samme produkt identificeret 70 % alifatiske kulbrinter. Dette kan muligvis betyde, at produktet indeholder en mineralsk terpentin med et aromatindhold på omkring 20 %, hvilket er typisk for visse aromatiske terpentinere.

Da analyserne viste et relativt højt indhold af dels chlor dels kulbrinter i ID256 blev dette produkt og produkt ID266 som er et tilsvarende produkt yderligere analyseret for indhold af chlorparaffiner. Denne analyse afkræftede imidlertid mistanken om indhold af chlorparaffiner.

5 Kritiske indholdsstoffer

På baggrund af resultaterne af kortlægningen og analyserne foretages der i dette afsnit en vurdering af, hvilke kritiske stoffer der indgår i skolejemidler. De kritiske stoffer identificeres på baggrund af farlighed (klassificering), hyppighed (i hvor mange produkter stofferne forekommer) og koncentrationen i produkterne.

5.1 Identifikation af kritiske indholdsstoffer

I tabel 17 og 18 er resultaterne fra kortlægningen blevet suppleret med oplysningerne fra analyserne, idet der kun er medtaget stoffer, der forekommer i en mængde på 0,1 % eller derover. Desuden er de stoffer, der var angivet med en uspecifik angivelse (f. eks. parfume eller resin), blevet slettet. Stoffernes klassificering og grænseværdien i arbejdsmiljøet¹⁸ er yderligere angivet i tabel 17, mens forekomsten og den maksimale koncentration i produktet er givet i tabel 18.

De klassificeringer der er angivet i tabel 17, er dem som leverandøren har opgivet i sikkerhedsdatabladenes punkt 2.

De fleste kulbrintedestillater (petroleum, rensebenzin, visse typer mineralsk terpentin m.fl.), der er opført på Listen over farlige stoffer, er udelukkende vurderet med hensyn til kræftfremkaldende effekt (R45) og deres evne til at fremkalde kemisk betinget lungebetændelse (R65). Det betyder, at eventuelle andre effekter skal selv vurderes af den, som bringer kulbrintedestillatet på markedet. Klassificeringen med R45 er kun aktuel, hvis kulbrintedestillatet indeholder > 0,1 % benzen, hvilket sjældent er tilfældet. Desuden kan de sundhedsfarlige effekter af kulbrintedestillater med samme CAS-nummer variere afhængigt af råoliens oprindelse. Dette resulterer i, at man kan se forskellige klassificeringer af kulbrintedestillater med samme CAS-nummer.

Enkelte stoffer er af leverandørerne tildelt forskellige selvklassificeringer, og den efterfølgende vurdering foretages på baggrund af den strengeste af disse klassificeringer.

Ved farlighedsvurderingen lægges der vægt på egenskaber, der kan medføre uhelbredelig skadevirkning på mennesker, allergifremkaldende stoffer samt stoffer, som er flygtige eller kan optages via huden.

Af tabel 17 fremgår det, at der forekommer 3 stoffer (D-limonen, 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on og terpentinline), der er klassificeret med R43 "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden". D-Limonen indgår i et enkelt produkt, 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one indgår i 2¹⁹ produkter, mens terpentinline indgår i 3 produkter i henhold til de registrerede oplysninger.

¹⁸ At-Vejledning C.0.1, oktober 2002: "Grænseværdier for stoffer og materialer"

¹⁹ Stoffet kunne dog ikke påvises i det ene produkt der blev analyseret

Stofferne xylen og toluen er klassificeret med R20 "Farlig ved indånding" og mineralsk terpentin er klassificeret med R22 "Farlig ved indtagelse" og R48/20 "Farlig: alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding". Toluen indgår med 2,5 til 10 % i et enkelt produkt. Xylen indgår med 2,5 til 10 % i 2 produkter ifølge leverandørens sikkerhedsdatablad. Mineralsk terpentin (CAS-nr: 8052-41-3) indgår i 3 produkter. De øvrige kulbrintedestillater er ikke klassificeret hverken med R22 eller R48/20.

Dibutylphthalat er klassificeret som reproduktionstoksisk og indgår ifølge de registrerede oplysninger i 2 produkter. Efter kontakt til leverandøren er det dog blevet oplyst, at produkterne er udgået af markedet.

Tabel 17 Klassificering og grænseværdi for indholdsstoffer

Stofnavn	CAS-nr	Klassificering*	GV [ppm]	Note
acetone	67-64-1	F;R11 Xi;R36 R66 R67	250	-
alcohols, C16-18 and C18-unsaturated, ethoxylated***	-	Xn; R22 Xi;R38-41	-	-
aluminum	7429-90-5	F; R10-15	-	-
bivoks	-	Ikke klassificeret	-	-
butan	106-97-8	Fx;R12	500	-
butanon	78-93-3	F;R11 Xi;R36 R66 R67	50	H
butylacetat	123-86-4	R10 R66 R67	150	-
C.I. Solvent Black 29***	61901-87-9	N;R51/53	-	-
carnaubavoks	-	Ikke klassificeret	-	-
5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one***	26172-55-4	T;R23/24/25 C;R34 X,R43 N;R50/53	-	-
destillater (råolie), hydrogenbehandlede lette***	64742-47-8	Xi; R36/38	25	-
dibutylphthalat	84-74-2	Rep2;R61 Rep3;R62 N;R50	-	-
D-limonen	5989-27-5	R10 Xi;R38-43 N;R50/53	-	-
eddikesyre	64-19-7	R10 C;R35	10	-
ekstraktionsbenzin 100/140***	-	F;R11 Xn;R65 Xi;R38 R67 N;R51/53	300**	
ethanol	64-17-5	F;R11	1000	-
2-(2-ethoxyethoxy)ethanol	111-90-0	Xi; R36	-	-
ethylacetat	141-78-6	F;R11 Xi;R36 R66 R67	150	-
2-ethylhexanol	104-76-7	-	-	-
fedtalkoholpolyglycolether***	-	Xn;R22 Xi;R41	-	-
heptan [og heptanisomere]	142-82-5	F;R11 Xn;R65 Xi;R38 R67 N;R50/53	200	-
4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon	123-42-2	Xi;R36	50	-
ifralan*	-	Xn;R22 Xi;R41	-	-
isobutan	75-28-5	Fx;R12	-	-
isodecanoethoxylat*	-	Xi;R41	-	-
kokosfedt	-	Ikke klassificeret	-	-
lanolin	-	Ikke klassificeret	-	-
maleinat harpiks, glycolfri***	-	Xi;R36/37/38	-	-
marvolie	-	Ikke klassificeret	-	-
2-hydroxy-4-methoxybenzophenon***	131-57-7	N;R51/53	-	-
(2-methoxymethylethoxy)propanol**	34590-94-8	Xi; R36/38	-	-
2-methoxy-1-methylethylacetate	108-65-6	R10 Xi;R36	50	H
1-methoxy-2-propanol	107-98-2	R10	50	-
2-methylpropan-1-ol	78-83-1	R10 Xi;R37/38-41 R67	50	L,H
mineralsk terpentin	8052-41-3	Xn;R22 R48/20	25	-

Stofnavn	CAS-nr	Klassificering*	GV [ppm]	Note
naphtha (råolie), hydrogenbehandlet let***	64742-49-0	F;R11 Xn;R65 Xi;R38 R67 N;R51/53		
naphtha (råolie), hydrogenbehandlet tung***	64742-48-9	R10 Xn;R65 R66		
naphtha (råolie), tung alkylar***	64741-65-7	R10 Xn;R65	25	-
natriumlaureth-4-carboxylat***	33939-64-9	Xi;R36/38	-	-
natriumnitrit	7632-00-0	O;R8 T;R25 N;R50	-	-
octamethyltrisiloxan***	107-51-7	R10 R53	-	-
oleylalcohol -20 EO***	-	Xn; R22 Xi;R41	-	-
olivenolie	-	Ikke klassificeret	-	-
persea gratissima (avocado olie)	84695-98-7	Ikke klassificeret	-	-
polydimethylsiloxan med aminoalkyl-grupper***	-	Xi; R38-41	-	-
propan	74-98-6	Fx;R12	1000	-
propan-1,2-diol	57-55-6	Ikke klassificeret	-	-
propan-2-ol	67-63-0	F;R11 Xi;R36 R67	200	H
stearylaminoxethylat***	26635-92-7	Xn;R22 Xi;R38-41 N;R50/53	-	-
terpentin olie	8006-64-2	R10 Xn;R20/21/22-65 R43 Xi;R36/38 N;R51/53	25	-
testbenzin (aromatfri)***	-	R10 Xn;R65 R66	25	-
toluen	108-88-3	F;R11 Xn;R20	25	H
triclosan*	3380-34-5	Xi;R36/38 N;R50/53	-	-
tris(2-butoxyethyl) phosphate	78-51-3	-	-	-
vaseline	-	Ikke klassificeret		
white spirits***	-	Xn;R65	25	-
xylen	1330-20-7	R10 Xn;R20/21 Xi;R38	25	H
zirkoniumacetat*	7582-20-8	Xi;R36/38	-	-

* : Klassificeringen som anført i leverandørens sikkerhedsdatablad

** : Ekstraktionsbenzin 100/140 tentativ grænseværdi

*** : Selvklassificering

Af tabel 18 fremgår det, at de stoffer, der indgår i mere end 10 produkter, alle på nær et er organiske opløsningsmidler eller flygtige stoffer, og at der samtidig er tale om stoffer, der indgår i store mængder i produkterne. Undtagelser er et overfladeaktivt stof (stearylaminoxethylat), der forekommer i 12 produkter i en koncentration på < 2,5 %.

Tabel 18 Forekomst af indholdsstoffer

Kemisk navn	CAS-nr	Antal	Max. konc %
propan-2-ol	67-63-0	46	70-90
butan	106-97-8	34	25-50
propan	74-98-6	35	10-25
naphtha (råolie), hydrogenbehandlet tung	64742-48-9	26	50-100
mineralsk terpentin (aromatfri)	-	21	50-100
heptan [og heptanisomere]	142-82-5	19	25-50
naphtha (råolie), hydrogenbehandlet let	64742-49-0	18	50-100
stearylaminoxethylat	26635-92-7	12	< 2,5
ekstraktionsbenzin 100/140	-	11	25-50
ethylacetat	141-78-6	8	25-50
ethanol	64-17-5	7	50-100
butylacetat	123-86-4	6	2,5-10
acetone	67-64-1	6	40
zirkoniumacetat	7582-20-8	4	5-10

Kemisk navn	CAS-nr	Antal	Max. Konc %
mineralsk terpentin	8052-41-3	3	39
propan-1,2-diol	57-55-6	3	2-5
1-methoxy-2-propanol	107-98-2	3	2,5-10
naphtha (råolie), tung alkylar	64741-65-7	3	10-25
terpentin, olie	8006-64-2	3	10-25
5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one	26172-55-4	2	0,1-0,2
triclosan	3380-34-5	3	< 2,5
natriumnitrit	7632-00-0	3	< 0,5
bivoks	-	3	-
marvolie	-	3	-
natriumlaureth-4-carboxylat	33939-64-9	3	-
eddikesyre	64-19-7	2	2-5
2-methylpropan-1-ol	78-83-1	2	2,5-10
Xylen	1330-20-7	2	2,5-10
octamethyltrisiloxan	107-51-7	2	15-30
destillater (råolie), hydrogenbehandlede lette	64742-47-8	2	1-10
2-ethylhexanol	104-76-7	2	0,5-1,5
isobutan	75-28-5	3	> 30
fedtalkoholpolyglycolether	-	2	< 2,5
carnaubavoks	-	2	-
lanolin	-	2	-
persea gratissima (avocado olie)	84695-98-7	2	-
vaseline	-	2	-
butanon	78-93-3	1	30-40
aluminium	7429-90-5	1	25-50
C.I. Solvent Black 29	61901-87-9	1	2,5-10
maleinat harpiks, glycolfri	-	1	2,5-10
toluen	108-88-3	1	2,5-10
2-(2-ethoxyethoxy)ethanol	111-90-0	1	1-5
polydimethylsiloxan med aminoalkyl- grupper	-	1	1-5
tris(2-butoxyethyl) phosphate	78-51-3	1	1-2
(2-methoxymethylethoxy)propanol	34590-94-8	1	1-10
4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon	123-42-2	1	1-10
ifralan	-	1	1-10
White spirits	-	1	10-25
dibutylphthalat	84-74-2	2*	< 2,5
D-limonen	5989-27-5	1	< 2,5
isodecanoethoxylat	-	1	< 2,5
methanone, 2-(hydroxy-4-methoxy- phenyl)phenyl- ²	131-57-7	1	< 2,5
oleylalcohol -20 EO	-	1	< 2,5
2-methoxy-1-methylethylacetate	108-65-6	1	-
alcohols, C16-18 and C18-unsaturated, ethoxylated	-	1	-
kokosfedt	-	1	-
olivenolie	-	1	-

*De 2 produkter der indeholder dette stof er udgået af markedet

5.2 Stoffer udtaget til eksponeringsvurdering

På baggrund af farlighed og forekomst foreslås at de i tabel 19 anførte stoffer indgår i eksponeringsvurderingen.

Eksponeringsscenarier for de 3 foreslåede produkter vil dels dække 2 organiske opløsningsmidler, der forekommer i relativt store mængder i et stort antal produkter (propan-2-ol og heptan), dels 2 stoffer som, udover at være opløsningsmidler, er sundhedsmæssigt betænkelige: terpentinline der kan give allergi ved hudkontakt og mineralsk terpentin, som er farligt ved indånding. Endelig er: C₉-C₁₂ isoalkaner medtaget, idet der er tale om et organisk opløsningsmiddel, som er optaget på LOUS: Heptan og mineralsk terpentin er i øvrigt også optaget på LOUS:.

Tabel 19 Stoffer til eksponeringsvurdering

Stofnavn	Begrundelse
terpentinolie	Terpentinolie er klassificeret med R43
- mineralsk terpentin - C₉-C₁₂ isoalkaner	Mineralsk terpentin er et organisk opløsningsmiddel som er klassificeret med R48/20. CAS-nr: 8052-41-3 er optaget på LOUS. C ₉ -C ₁₂ isoalkaner er et organisk opløsningsmiddel som er optaget på LOUS da muligt PBT stof.
2-propanol - heptan	2-propanol er et organisk opløsningsmiddel og det stof der forekommer i flest produkter. Stoffet kan optages via huden. Heptan er et organisk opløsningsmiddel som er optaget på LOUS på grund af R50/53

6 Toksikologiske profiler

Dette afsnit indeholder toksikologiske profiler af de udvalgte kritiske indholdsstoffer. De toksikologiske data identificeret i dette afsnit anvendes i den efterfølgende eksponeringsvurdering, samt i vurderingen af om der er risici forbundet med forbrugernes anvendelse af produkterne.

6.1 Terpentinelie

6.1.1 Anvendelse

Tidligere var den mest udbredte anvendelse som fortynder i maling og andre produkter til overfladebelægning {8}, hvilket stadig er en del af anvendelsen. Terpentinelie anvendes desuden i salver, i voks, i pudsemidler og lignende produkter samt i syntesen af camphor og menthol.

6.1.2 Identifikation

Terpentinelie er en kompleks blanding af stoffer, der defineres ved: "Enhver af de flygtige overvejende terpenske fraktioner eller destillater fremkommet ved solventekstraktion af gummiindsamling fra, eller kvasning af, blodtræ. Består primært af $C_{10}H_{16}$ -terpencarbonhydriderne: alfa-pinen, beta-pinen, limonen, 3-caren, camphen. Kan indeholde andre acycliske, monocycliske eller bicycliske terpenener, oxygenerede terpenener og anethol. Den nøjagtige sammensætning varierer med raffineringmetoder og alderen, oprindelsen og arten af blodtræskilden".

Dampdestilleret terpentinelie er sammensat af 81,3 % alpinen, 2,1 % β pinen, 11,4 % camphen 3,4 % relaterede terpenener og mindre end 1 % af en række andre forbindelser herunder 3-caren, dipenten og cymen {4}.

Da der er tale om en kompleks blanding, er det ikke muligt at angive en eksakt molvægt eller en entydig molekylstruktur.

Terpentinelie er en klar flygtig væske med en karakteristisk lugt, der beskrives som aromatisk, ubehagelig og gennemtrængende. Lugtgrænsen er 100 ppm {8}.

Identifikation	
Stofnavn:	Vegetabilsk terpentin
Synonymer:	Terpentinelie
CAS-Nr.:	8006-64-2
EINECS Nr.:	232-350-7
Molekylformel:	primært $C_{10}H_{16}$
Molekylstruktur:	-
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer (Bek. 439 af 3. juni 2002)	R 10, Xn; R 20/21/22-65 Xi; R 36/38, R 43, N; R 51/53
AT's grænseværdi (ppm / mg/m ³){11}	25 / 140

1 ppm = 5,6 mg/m³

6.1.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Væske
Molvægt	ca. 136 g/mol {7}
Densitet	0,854-0,868 (25°C) {7}
Smeltepunkt	-60 - -50 (°C,) {8}
Kogepunkt	150-180 (°C, 1013 hPa) {2}
Damptryk ved 25°C)	667 Pa {8}
Octanol-vand, (logPow)	Ikke kendt
Opløselighed i vand	Uopløselig {7}
Lugtgrænse	100 ppm {7}

6.1.4 Toksikologiske data:

6.1.4.1 Optagelse

Absorberes let via lunger, mave-tarm kanalen {7}. Indholdsstofferne i terpentinololie optages let gennem huden.

6.1.4.2 Akutte effekter, mennesker:

Virker irriterende på hud, øjne og slimhinder.

Stænk af væsken i øjnene kan medføre betændelse i øjets bindehinde (konjunktivitis) og hornlagsfortykkelse. Hudkontakt medfører risiko for allergi {2}.

Indtagelse medfører irritation af mave-tarmkanalen og kan medføre nyreskader. CNS depression herunder koma kan forekomme efter indtagelse {7}. Dødelig dosis ved indtagelse for mennesker anslås til 150 ml {2}.

Dampe i koncentrationer på 70-200 ppm (396-1130 mg/m³) virker let irriterende {2}. En anden kilde fastsætter tærsklen for luftvejsirritation til ca. 75 ppm (420 mg/m³) {4}.

Ved forsøg med frivillige forsøgspersoner, der blev udsat for terpenoliedampe, gav 75 ppm (424 mg/m³) irritation i næse og hals hos flere af forsøgspersonerne.

Ved koncentrationer mellem 750-1000 ppm (4238 – 5650 mg/m³) ses brystsmarter og synsforstyrrelser. Længere tids indånding af koncentrationer mellem 750 og 1000 ppm forårsager øjenirritation, hovedpine, svimmelhed, kvalme og unormal hurtig hjerterytme (takykardi) {2}.

Ved indtagelse ved uheld ses brændende fornemmelse i munden, hoste, lungeødem, koma og leverskade {1}. Kemisk betinget lungebetændelse, hvis der kommer opkast i lungerne.

Oral TD_{LO} hos en enkelt kvinde, der fik nyreskade efter indtagelse, blev bestemt til 560 mg/kg {1}.

TC_{LO} ved indånding i et enkelt menneske blev bestemt til 175 ppm (980 mg/m³), idet stoffet medførte skader på øjne, luftveje, koma og leverskade {1}. Denne observation tillægges dog mindre vægt, idet der kun er tale om en enkelt person.

6.1.4.3 Akutte effekter, dyr

LD₅₀ værdien ved indtagelse hos rotte er > 5000 mg/kg.

LC₅₀ værdien hos mus (2 timer) og rotter (6 timer) er rapporteret til henholdsvis 29 mg/m³ (5 ppm) og 12.000 mg/m³ (2143 ppm) {2}.

Den laveste dødelige dosis (LD_{Lo}) hos kaniner efter påføring på huden er bestemt til 5010 mg/kg/lgv {2}.

6.1.4.4 Subkroniske forsøg, dyr

I et studie med marsvin, hvor dyrene indåndede 715 ppm (4004 mg/m³), 4 timer/dag i 45 til 58 dage, blev der ikke fundet specifikke eller hæmatologiske forandringer eller nogen patologi, der kunne tilskrives terpentinelie {8}.

I et andet studie blev der observeret kramper og lammelser hos kaniner ved en koncentration på 750 ppm (4200 mg/m³). Varigheden af dette studie er dog ikke angivet {8}.

I hunde blev der ikke set effekter efter inhalation af 180 ppm (1008 mg/m³), 3,5 timer/dag i 8 dage {8}.

6.1.4.5 Kroniske effekter

Langvarig gentagen udsættelse for terpentinelie i mere end 5 år kan medføre en forøget risiko for luftvejskræft {7}.

6.1.4.6 Sammenfatning af data

Tabel 20 Toksikologiske data for terpentinelie

Toksikologiske data (dyr)	
LD ₅₀ , (mg/kg), oral, rotte	5760 {1}{2}{6}
LC ₅₀ (mg/m ³), indånding, mus, 2 timer	29 {1}{2}{6}
LC ₅₀ (mg/m ³), indånding, rotte, 6 timer	12000 {2}{6}
LC _{Lo} (mg/m ³) indånding, marsvin, 1 time	16000 {2}{6}
LD _{Lo} (mg/kg), hud, kanin	5010 {2}
TD _{Lo} (mg/kg), hud, kanin, 20 uger	240000 ¹ {2}
Toksikologiske data (menneske)	
TD _{Lo} (mg/kg) – indtagelse, nyreskade	560 {1}.
TC _{Lo} inhalation (mg/m ³) – skader på øjne, luftveje	980 {1}{2}
TC _{Lo} inhalation, 3 timer (mg/ m ³) – hallucinationer, hovedpine	6000 {2}
LD _{Lo} (mg/kg), oral – dødelig dosis	500 {6}
TD _{Lo} (mg/kg), oral, børn	874 ² {2}
TD _{Lo} (mg/kg), oral, kvinder	560 ² {2}
LOEL (mg/m ³), indånding, irritation	420 {4}
NOEL(mg/m ³), indånding	140 {11}

1) Svulster på huden

2) Effekter på mave-tarmkanalen, nyrer, urinledere og blæren

Tabel 19 viser de toksikologiske data, der er fundet i litteraturen for henholdsvis dyr og menneske. De kritiske effekter ved udsættelse for terpentinelie vurderes at være allergi ved hudkontakt og irritation af lunger ved indånding af dampe.

Det laveste effekt niveau for luftvejsirritation hos mennesket sættes til 75 ppm (420 mg/m³) og nul-effekt-niveauet sættes lig med grænseværdien i arbejdsmiljøet som er 140 mg/m³. Der findes ikke noget nul-effekt-niveau for sensibilisering ved hudkontakt.

6.2 Mineralsk terpentin (stoddard solvent)

6.2.1 Anvendelse

Anvendes som ekstraktionsvæske, rensesvæske, affedtningsmiddel og som opløsningsmiddel i en lang række produkttyper, herunder maling.

6.2.2 Identifikation

Mineralsk terpentin er en kompleks blanding af stoffer, der defineres ved: ”Lavtkogende uspecificeret nafta - Et farveløst, raffineret råoliedestillat, der er fri for harske eller frastødende lugte, med kogepunktsinterval omtrent fra 149°C til 204°C”.

Mineralsk terpentin er således en blanding af forgrenede og ligekædede paraffiner, naftener, og alkylaromatiske carbonhydrider.

Fordelingen af kulbrinter i traditionel mineralsk terpentin (stoddard solvent) er omtrentligt : 48 % alkaner (hovedsageligt C₉₋₁₂), 26 % monocycloalkaner, 12% dicycloalkaner, 14 % aromater. Benzenindholdet er sædvanligvis mindre end 0,1 % {12}.

Da der er tale om en kompleks blanding, er det ikke muligt at angive en eksakt molvægt eller en entydig molekylstruktur.

Mineralsk terpentin (stoddard solvent) er en klar væske med en karakteristisk lugt.

Identifikation	
Stofnavn:	Mineralsk terpentin
Synonymer:	Stoddard solvent, Low boiling point naphtha, white spirit
CAS-Nr.:	8052-41-3
EINECS Nr.:	232-489-3
Molekylformel:	-
Molekylstruktur:	-
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer (Bek. 439 af 3. juni 2002)	(Carc2;R45)* Xn;R20/48 R65
AT's grænseværdi (ppm / mg/m ³){11} Terpentin mineralsk, max. 20 % aromater	25 / 145**

*Klassificeringen som kræftfremkaldende kan udelades, såfremt det kan påvises, at stoffet indeholder mindre end 0,1 vægtprocent benzen, hvilket er tilfældet for stort set alle de mineralske terpentinere der indgår i produkter på det danske marked.

** 1 ppm = 5,80 mg/m³

6.2.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Væske
Molvægt Mw, (g/mol)	Ca. 150 {12}
Densitet	ca. 0,78 {12}
Smeltepunkt M.p., (°C)	-
Kogepunkt B.p., (°C)	145-174 {12}
Damptryk V.p. ved 25°C, (Pa)	ca. 600 {12}

Fysisk-kemiske egenskaber	
Octanol-vand, (logPow)	-
Opløselighed i vand (mg/L)	< 0,1 % {12}
Lugtgrænse	0,5-5 mg/m ³ (3-30 ppm) {12}

6.2.4 Toksikologiske data

6.2.4.1 Optagelse

Mineralsk terpentint optages let via luftvejene. Der optages ca. 50 % af de alifatiske kulbrinter og ca. 62 % af de aromatiske kulbrinter, der findes i indåndingsluften {12}.

Rapporter om forgiftningstilfælde efter indtagelse tyder på, at mineralsk terpentint kan optages fra mave-tarmkanalen {12}.

Der er ikke data for mineralsk terpentins optagelse via huden, men undersøgelser af enkeltstoffer i mineralsk terpentint viser, at de kan optages. Hvis begge hænderne f.eks. neddyppes i xylen svarer den mængde, der optages via huden, stort set til optagelsen via lungerne ved eksponering for 100 ppm (580 mg/m³) i den samme tidsperiode {12}.

6.2.4.2 Akutte effekter, mennesker

Mineralsk terpentint udviser akutte, narkotiske effekter på centralnervesystemet {12}. Indånding af dampe medfører hovedpine, svimmelhed, beruselse og kramper. Ved meget høje koncentrationer kan der forekomme bevidstløshed og død {1}.

Symptomer efter indånding inkluderer effekter på centralnervesystemet fra lettere ubehag i form af svimmelhed og hovedpine til nedsat ydeevne i neuropsykologiske test. I alvorlige tilfælde er der blevet diagnosticeret kronisk hjerneskade {1}.

Seks frivillige forsøgspersoner følte ingen irritation ved udsættelse for en luftkoncentration på 140 mg/m³ (25 ppm) i 15 minutter. En enkelt af forsøgspersonerne følte let og forbigående øjenirritation ved 850 mg/m³ (145 ppm) og ved 2700 mg/m³ (465 ppm) følte alle 6 forsøgspersoner øjenirritation, hvoraf 3 havde øjenflåd. 2 af forsøgspersonerne følte sig let omtågede. Alle effekter forsvandt indenfor et kvarter efter forsøgets ophør {1}.

Svag irritation af øjne, næse og hals er blevet beskrevet hos mennesker ved dampkoncentration på 600 mg/m³ (100 ppm) {21}.

Ved udsættelse af mennesker for 288 mg/m³ (50 ppm) i 7 timer så man ingen signifikante ændringer af den visumotoriske koordination, hukommelse og reaktionstid {12}.

Mineralsk terpentint kan trænge gennem huden og forårsage systemiske effekter. Hyppig anvendelse af håndrens, der indeholder mineralsk terpentint, har ført til skader på lever og knoglemarv {1}.

Indtagelse vil medføre ubehag i form af mavebesvær og symptomer som ved indånding {1}.

Hvis mineralsk terpentint kommer i lungerne som følge af opkastning efter indtagelse, vil der kunne opstå kemisk betinget lungebetændelse {1}.

Mineralsk terpentin kan muligvis medføre leverskader hos mennesker {12}.

Den narkotiske effekt af mineralsk terpentin er velkendt fra erhvervsmæssig eksponering. Almindeligt registrerede symptomer er hovedpine, træthed, ørhed, nedsat appetit og kvalme.

Eksperimentelle eksponeringer i 7 timer for mineralsk terpentin i koncentrationer mellem 575 mg/m³ og 2300 mg/m³ (100 – 400 ppm) fremkaldte hovedpine, træthed og fortumlethed hos forsøgspersoner. Ved klinisk-neurologisk undersøgelse samt ved neuropsykologiske test blev der fundet en dosis relateret påvirkning af ligevægtssans, reaktionstid og øjnenes koordination. Langtidshukommelsen var påvirket ved eksponering for 2300 mg/m³ (400 ppm) {12}.

6.2.4.3 Akutte effekter, dyr

Ved en Draize-test på kaniner blev mineralsk terpentin klassificeret som let hudirriterende{38}. Det hudirriterende potentiale af mineralsk terpentin hænger sandsynligvis sammen med indholdet af aromater, idet højere aromatindhold vil medføre større potentiale for hudirritation.

Den laveste dødelige koncentration ved indånding hos rotter i henholdsvis 3 og 8 timer er bestemt til 8200 og 8000 mg/m³ {17}.

6.2.4.4 Subkroniske effekter, dyr

Efter udsættelse af kaniner, hunde og aber for 1271 mg/m³ (220 ppm) mineralsk terpentin i 24 timer/døgn i 90 dage, blev der fundet bronkitislignende forandringer af lungevævet. Tilsvarende forandringer kunne ikke påvises efter eksponering i 8 timer/dag, 5 dage/ uge i 6 uger {12}.

Den laveste toksiske dosis hos rotter ved indånding gennem 65 uger varierer fra 480 mg/m³ til 9860 mg/m³. Blandt de effekter, der blev set, var effekter på nyrer urinleder og blære samt anæmi {17}.

Ved påføring på huden hos kaniner i 4 uger blev den laveste toksiske dosis, der førte til dermatitis, bestemt til 2000 mg/kg {5}.

6.2.4.5 Kroniske effekter

Eksponering af grupper af drægtige rotter for 5460 mg/m³ (940 ppm) i 6 timer pr. dag fra dag 3 til 20 i drægtighedsperioden medførte embryotoksisk effekt, idet fostervægten var signifikant formindsket og dannelsen af knoglevæv var forsinket. Samtidigt blev der fundet en øget forekomst af fostre med ekstra ribben {12}.

En lang række epidemiologiske undersøgelser af arbejdere, der har været udsat for et eksponeringsniveau estimeret til ca. 240 mg/m³ (40 ppm), tyder på en sammenhæng mellem langvarig eksponering for mineralsk terpentin (og andre opløsningsmidler) og udvikling af kroniske effekter på centralnervesystemet, især hjernen. Symptomerne er hukommelsesbesvær, træthed, svimmelhed, manglende lugtesans samt nedsat intellektuel formåen og finmotorik. Lidelsen betegnes malersyndrom, præsenil demens eller kronisk toksisk encefalopati {12}.

Det anslås, at eksponering for gennemsnitligt 240 mg/m³ (40 ppm) i mere end 13 år vil kunne forårsage kroniske effekter på centralnervesystemet {20}.

In vivo og in vitro mutagenicitetstest med mineralsk terpentin var alle negative {2}. Eventuelle cancerogene effekter af kulbrintedestillater tilskrives især indholdet af benzen og polyaromatiske kulbrinter.

6.2.4.6 Sammenfatning

Tabel 21 Toksikologiske data for mineralsk terpentin

Toksikologiske data (dyr)	
LC _{LO} (mg/m ³) indånding, rotte, 8 timer – rystelser	8200 {5}
LC _{LO} (mg/m ³) indånding, hund, 3 timer – adfærd	8000 {5}
LC _{LO} (mg/m ³) indånding, kat, 7 timer	9860 ¹ {5}
TC _{LO} (mg/m ³), inhalation, rotte, 65 uger intermitterende	1915 ² {5}
TC _{LO} (mg/m ³) inhalation, rotte, 65 uger intermitterende	480 ³ {5}
TC _{LO} (mg/m ³) inhalation, rotte, 65 uger intermitterende	1100 ⁴ {5}
TD _{LO} (mg/kg), hud, kanin, 4 uger intermitterende	2000 ⁵ {5}
NOAEL (mg/kg), hud, 3 timer/dag 3 gange ugentligt i 4 uger - systemiske effekter (hæmatologiske)	200 {21}
LOAEL (mg/m ³), inhalation, rotte, 6 timer/d i 13 uger – levervægt	2000 {21}
LOEL (mg/m ³), indånding, rotte, akut narkotisk effekt	1200 {21}
Toksikologiske data (menneske)	
NOEL (mg/m ³) Irritation, akutte og kroniske effekter på centralnervesystemet.	145 {11}

- 1) Rystelser og kramper.
- 2) Effekter på nyrer, urinleder og blære, herunder akut nyresvigt og akut tubulær nekrose. Effekter på blodet
- 3) Anæmi
- 4) Nedsat nyrefunktion og anæmi
- 5) Dermatitis

De kritiske effekter af mineralsk terpentin vurderes at være den slimhindeirriterende effekt samt akutte og kroniske effekter på centralnervesystemet. Nul-effekt-niveauet for irritation og påvirkninger af centralnervesystemet hos mennesket sættes lig med grænseværdien i arbejdsmiljøet, det vil sige 25 ppm (145 mg/m³).

6.3 C₉₋₁₂ isoalkaner

6.3.1 Anvendelse

Anvendes som opløsningsmiddel i en lang række produkttyper, herunder maling og rensedmidler.

6.3.2 Identifikation

C₉₋₁₂ isoalkaner er en blanding af forgrenede mættede alifatiske kulbrinter med kulstofkæder på 9-12 kulstofatomer, som typisk indeholder < 0,01 % aromatiske forbindelser.

Da der er tale om en kompleks blanding er det ikke muligt at angive en eksakt molvægt eller en entydig molekylstruktur.

C₉₋₁₂ isoalkaner er en klar flygtig væske

Identifikation	
Stofnavn:	C ₉₋₁₂ isoalkaner
Synonymer:	Isopar G, Isopar H
CAS-Nr.:	90622-57-4
EINECS Nr.:	292-459-0
Molekylformel:	C _n H _{2n+2} n=9,10,11,12
Molekylstruktur:	-
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer (Bek. 439 af 3. juni 2002)	R10 Xn;R65 R67
AT's grænseværdi (ppm / mg/m ³) ^{11} :	Der er ikke fastsat en grænseværdi for C ₉₋₁₂ isoalkaner
Decan, andre isomere end n-decan (C ₁₀) Isopar	65 / 350 - / 300 ¹

1 ppm = 6 mg/m³ (Isopar G)

1) EXXON {14}

6.3.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Væske
Molvægt Mw, (g/mol)	C ₉ : 128 C ₁₂ : 170
Densitet	ca. 0,75- 0,76 (15°C) {2}
Smeltepunkt M.p., (°C)	< -50 {2}
Kogepunkt B.p., (°C)	ca. 153-193 (1013 hPa) {2}
Damptryk V.p. ved 25°C, (Pa)	ca.300 (20°C) ¹ {2}
Octanol-vand, (logPow)	Ca. 4,9-6,9 {2}
Opløselighed I vand (mg/L)	< 0,1 mg/L (20°C) {2}

1) Isopar G {44}

6.3.4 Toksikologiske data

6.3.4.1 Optagelse

C₉₋₁₂ isoalkaner kan optages ved indånding og ved indtagelse.

6.3.4.2 Akutte effekter, menneske

For mange af de alifatiske kulbrinter ses dermatitis, irritation, påvirkning af centralnervesystemet og bedøvende virkninger. Effekterne øges med øget molekylvægt. Generelt har alifatiske kulbrinter en neurotoksisk effekt ved omkring 100 ppm svarende til 200-600 mg/m³ {17}.

Hvis væsken kommer i lungerne som følge af opkastning efter indtagelse, vil der kunne opstå kemisk betinget lungebetændelse {1}.

6.3.4.3 Akutte effekter, dyr

Isopar G gav ingen sensorisk irritation hos mus, der blev eksponeret i 30 minutter for en dampkoncentration på 347 ppm. Væsken virker affedtende på huden og hyppig eller langvarig kontakt kan give hudgener og eksem {15}.

En forskergruppe har foreslået en NOEL-værdi for C₇₋₁₂ alkaner på 200 – 600 mg/m³ hos mennesker baseret på en generel neurotoksisk effekt, Larsen et al (1999) {17}.

6.3.4.4 Subkroniske effekter

Der er fastsat et nul-effekt-niveau for teratogene effekter hos rotter på 900 ppm (5400 mg/m³) efter indånding. Ved samme forsøg er der fastsat et nul-effekt-niveau for forøgelse af nyrevægten hos hanrotter ved sammen dosis.

6.3.4.5 Kroniske effekter

Isopar G har givet negative resultater i flere mutagenicitets test {1}.

Ved undersøgelser af cellekulturer (V79 hamsterceller) forøgede n-decan, n-dodecan og n-tetradecan frekvensen af mutationer induceret af et kendt mutagen {12}.

6.3.4.6 Sammenfatning

Tabel 24 Toksikologiske data for C₉₋₁₂ isoalkaner

Toksikologiske data (dyr)	
LD ₅₀ , (mg/kg), oral, rotte	>5000 ¹ {2}
LD ₅₀ , (mg/kg), oral, rotte	>10000 {5}
LC ₅₀ , (ppm), inhalation, rotte, 4 timer	>2240 ¹ {2}
LC ₅₀ , (mg/m ³), inhalation, rotte, 4 timer	>122000 {5}
LD ₅₀ , (mg/kg), hud, kanin	>3160 ¹ {2}
LD ₅₀ , (mg/kg), hud, kanin	>3200 {5}
NOAEL (ppm), indånding, rotte, 6 timer/dag 5dage/uge i 12 uger - forøgelse af nyrevægt hos hanrotter	5400 ¹ {2}
NOAEL (mg/m ³), indånding, rotte, 6 timer/dag 5dage/uge i 12 uger - teratogenicitet	5400 ^{1,2} {2}
Toksikologiske data (menneske)	
LD _{LO} (ml), oral, dødelig dosis	240 {1}
NOAEL (mg/m ³), neurotoksisk effekt	200-600 {18}

1) Isopar G, EXXON {44}

2) Der sås ingen toksiske effekter på moderdyrene og der blev ikke konstateret teratogene effekter ved dette dosisniveau

Den kritiske effekt af C₉₋₁₂ isoalkaner vurderes at være neurotoksiske effekter. Nul-effekt-niveauet for en generel neurotoksisk effekt hos mennesket sættes til 200 mg/m³, som er lidt lavere end Arbejdstilsynets grænseværdier for "Decan, andre isomere end n-decan" på 350 mg/m³.

6.4 Propan-2-ol

6.4.1 Anvendelse

Propan-2-ol anvendes som råstof i syntesen af acetone, glycerin og andre kemikalier. Stoffet anvendes desuden som anti-frost væske og opløsningsmiddel i en lang række produkttyper{1}.

6.4.2 Identifikation

Propan-2-ol er et flygtigt stof, som er meget brandfarligt ved stuetemperatur. Lugten af propan-2-ol minder om en blanding af ethanol og acetone, og stoffet smager bittert.

Identifikation	
Stofnavn:	Propan-2-ol
Synonymer:	isopropanol, isopropylalkohol, 2-propanol
CAS-Nr.:	67-63-0
EINECS Nr.:	200-661-7
Molekylformel:	C ₃ H ₈ O
Molekylstruktur:	CH ₃ CHOHCH ₃
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer (Bek. 439 af 3. juni 2002)	F;R11 Xi;R36 R67
AT's grænseværdi (ppm / mg/m ³){11}	200 / 490, H*

*H=Hudoptagelig

*1 ppm = 2,45 mg/m³

6.4.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Væske
Molvægt Mw, (g/mol)	60,1 {6}
Densitet	0,785 (20°C) {1}
Smeltepunkt M.p., (°C)	-88,5 {6}
Kogepunkt B.p., (°C)	82,5 (760 mmHg) {6}
Damptryk V.p. ved 25°C, (Pa)	45,5 mmHg (25°C) {6}
Octanol-vand, (logPow)	0,05 {6} 0,14 {19}.
Opløselighed i vand (mg/L)	Opløselig {1}
Lugtgrænse (mg/m ³)	18,4 – 120 {19}

6.4.4 Toksikologiske data

6.4.4.1 Optagelse

Propan-2-ol optages let ved indånding og via fordøjelsessystemet {19}. Kan optages via huden.

6.4.4.2 Akutte effekter, mennesker

Virker irriterende ved øjenkontakt. Langvarig hudkontakt kan medføre irritation {19}.

Indtagelse eller indånding af høje koncentrationer kan medføre rødmen, hovedpine, svimmelhed, kvalme, mental depression, narkotisk effekt og koma {1}.

Ved forsøg med frivillige personer har man fundet, at en luftkoncentration på 400 ppm (980 mg/m³) medfører let irritation af næse, øjne og hals. Ved 800 ppm (1960 mg/m³) intensiveres symptomerne uden at være alvorlige. De fleste forsøgspersoner fandt denne koncentration ubehagelig {10}.

Propan-2-ol er mere giftigt end ethanol men mindre giftigt end methanol{1}. Der er beskrevet flere tilfælde af dødsfald som resultat af indtagelse af 0,47 L 70 % propan-2-ol. Forud for død var dyb koma og chok, og dødsårsagen var respirationsstop {1}.

Man fandt ingen effekter (hæmatologi, blodkemi, urinalyse og oftalmoskopi) hos mennesker, der indtog 2,6-6,4 mg/kg dagligt i 6 uger {1}.

Det antages, at den dødelige dosis hos mennesker er 240 ml, men doser ned til 20 ml i vand kan give symptomer.

Hudkontakt kan medføre udtørring og irritation {1}.

Der findes enkelte tilfælde af hudallergi overfor propan-2-ol {1}.

6.4.4.3 Akutte effekter, dyr

L(C)D₅₀-værdier i forsøgsdyr er alle meget høje, større end 3600 mg/kg ved indtagelse, større end 12.000 ved påføring på huden og større end 70.000 mg/m³ ved indånding.

0,1 ml propan-2-ol var øjenirriterende hos kaniner, mens påføring af stoffet på huden ikke medførte irritation.

6.4.4.4 Subkroniske effekter, dyr

I studier med rotter og mus, der indåndede op til 5000 ppm (12.250 mg/m³) propan-2-ol i 6 timer om dagen, 5 dage om ugen i 13 uger, så man narkotiske effekter ved 5000 ppm. Der sås en forøgelse af levervægten hos hunrotterne ved 5000 ppm, men der blev ikke fundet effekter ved obduktion og histopatologisk undersøgelse. Neuropatologiske undersøgelser af rotterne viste ingen effekter på nervesystemet {2}.

6.4.4.5 Kroniske effekter

Stoffet har givet negative resultater i flere mutagenicitetstest {1}.

Der er utilstrækkeligt bevis for carcinogenicitet overfor mennesker og dyr (IARC gruppe 3) {1}.

6.4.4.6 Sammenfatning

Ved ekstrapolation af data fra reproduktionsforsøg med dyr har en gruppe af forskere konkluderet, at 420 mg/kg/d er den dosis hos mennesker, som ikke vil medføre reproduktionstoksiske eller udviklingsmæssige effekter hos fostre.

Den kritiske effekt af stoffet vurderes at være narkotiske effekter ved indånding samt effekter på fostre.

Tabel 23 Toksikologiske data for propan-2-ol

Toksikologiske data (dyr)	
LD ₅₀ , (mg/kg), oral, rotte	5045 {6}
LD ₅₀ , (mg/kg), oral, mus	3600 {6}
LD ₅₀ , (mg/kg), oral, kanin	6410, 8000 {6}

Toksikologiske data (dyr)	
LC ₅₀ , (mg/m ³), inhalation, rotte, 4 timer	72.600 {2}
LD ₅₀ , (mg/kg), hud, rotte	12800 {2}
LD ₅₀ , (mg/kg), hud, kanin	12800 {6}
NOAEL (mg/m ³), indånding, 13 uger, rotter og mus narkotiske effekter	3675 {2}
NOAEL (mg/m ³) indånding, 4t/d, 5d/uge i 13 eller 20 uger	980 ¹ {2}
NOAEL (mg/kg/dag) indtagelse, rotte	500 ² {2}
NO AEL (mg/kg/dag), rotte, reproduktionstoksicitet	> 1000 {2}
NOAEL (mg/kg/dag), indtagelse, rotte, teratogenicitet	400 {2}
NOAEL (mg/kg/d) indtagelse, rotte 2 generationer	500 {18}
LOEL (mg/m ³), inhalation, rotte, embryotoksicitet	8575 {2}
NOEL, indånding, drægtige rotter, toksiske effekter på moderdyr (mg/m ³ / ppm)	9001/7450 {19}
Toksikologiske data (menneske)	
LD _{Lo} (ml), oral, dødelig dosis	240 {1}
NOAEL reproduktion og teratogenicitet mg/kg/d	420 {18}

1) Blodparametre

2) Reduceret legemsvægt og øget dødelighed

6.5 Heptan

6.5.1 Anvendelse

Anvendes som standard ved bankningstest af benzin, i organisk syntese og indgår enten i ren form eller som bestanddel i andre kulbrintedestillater, der anvendes som brændstoffer og opløsningsmidler {9}.

6.5.2 Identifikation

n-Heptan er en flygtig, brandfarlig væske. Lugtgrænsen for heptan er 150 ppm {9}.

Identifikation	
Stofnavn:	Heptan
Synonymer:	n-heptan, dipropylmethan
CAS-Nr.:	142-82-5
EINECS Nr.:	205-563-8
Molekylformel:	C ₇ H ₁₆
Molekylstruktur:	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
Lovgivning: Klassificering iflg. listen over farlige stoffer (Bek. 439 af 3. juni 2002)	F;R11 Xn;R65 Xi;R38 R67 N;R50/53
AT's grænseværdi (ppm / mg/m ³) {11}	200/ 820*
LCI	8 mg/m ³

* 1ppm = 4,1 mg/m³

6.5.3 Fysisk-kemiske data

Fysisk-kemiske egenskaber	
Tilstandsform	Væske
Molvægt Mw, (g/mol)	100,2 {1}
Densitet	0,684 (20°C) {1}
Smeltepunkt M.p., (°C)	- 90,6 {2}
Kogepunkt B.p., (°C)	98 (1013 hPa) {2}

Fysisk-kemiske egenskaber	
Damptryk V.p. ved 25°C, (Pa)	6360 {9}
Octanol-vand, (logPow)	4,66 {6}
Opløselighed I vand (mg/L)	0,003 (20°C) {2} 2,93 (25°C) {1}
Lugtgrænse (ppm)	150 ppm {9} 400 ppm – (let genkendelig lugt) {13}

6.5.4 Toksikologiske data:

6.5.4.1 Optagelse

Heptan kan optages ved indånding. In vitro forsøg vedrørende optagelse via huden indikerer, at kun en meget lille mængde optages ved hudkontakt. Penetrationsraten gennem rottehud var så lav som 0,14 g/cm²/t {13}.

6.5.4.2 Akutte effekter, mennesker

Virker let irriterende ved kontakt med øjnene {2}.

Forsøgspersoner, der blev eksponeret for 1000 ppm (4200 mg/m³) heptan i 6 minutter eller 2000 ppm (8400 mg/m³) i 4 minutter, oplevede let svimmelhed. Ved eksponering for 3500 ppm (14.700 mg/m³) oplevede forsøgspersonerne moderat svimmelhed, og ved 5000 ppm (21.000 mg/m³) i 4 til 7 minutter markant svimmelhed, manglende koordineringsevne, manglende balance og opstemthed. Ved eksponering for 5000 ppm i 15 minutter varede symptomerne i 30 minutter efter eksponeringens ophør {1}, {13}.

Kortvarig (4 minutter) udsættelse af mennesker for 5000 ppm medførte kvalme, tab af appetit og benzinagtig smag i munden, som varede timer efter eksponeringens ophør {9}.

6.5.4.3 Akutte effekter, dyr

Den koncentration der medfører 50 % fald i respirationsraten hos mus (RD₅₀) er bestemt til 17.400 ppm (73.080 mg/m³).

En sammenligning mellem RD₅₀ i mus og humane data har vist, at 0,01 x RD₅₀ giver minimale eller ingen irritation af luftvejene. På denne baggrund får man en irritationsgrænse for heptan på 175 ppm (735 mg/m³) hos mennesket {13}. En anden forskergruppe har foreslået 0,03 X RD₅₀ som irritationstærskel hos mennesker, hvilket giver en værdi på 522 ppm (2200 mg/m³).

6.5.4.4 Subkroniske effekter

Rotter, der blev udsat for gentagne eksponeringer på op til 12,400 mg/m³ (ca. 3000 ppm) 6 timer pr. dag 5 dage om ugen gennem 26 måneder, viste ikke tegn på perifer neuropati, som det kendes fra eksponering for n-hexan {2}.

6.5.4.5 Kroniske effekter

Der er udelukkende fundet negative resultater i in vitro og in vivo mutagenicitets test {34}.

6.5.4.6 Sammenfatning

Tabel 22 Toksikologiske data for heptan

Toksikologiske data (dyr)	
LD ₅₀ , (mg/kg), oral, rotte	> 15000 {1}
LD (mg/kg), oral, rotte	17000 ¹ {2}

Toksikologiske data (dyr)	
LD ₅₀ , (mg/kg), oral, mus	5000 {2}
LD ₅₀ , (mg/m ³), hud, kanin	3000 {1}
RD ₅₀ , mus (ppm / mg/m ³)	17.400 / 73080 {13}
NOAEL (mg/m ³), rotte, neurotoksiske effekter (perifert)	> 12,400 ² {1}
Toksikologiske data (menneske)	
NOAEL, luftvejsirritation (ppm)	175-522 ³ {13}.
LC ₁₀ (ppm), inhalation, 6 min	1000 ⁴ {1}

- 1) Ved en dosis på 17000 mg/kg) døde en af rotterne
- 2) Neurotoksiske end-points blev undersøgt og der blev ikke konstateret nogen effekter ved den højeste dosis (12,400 mg/m³)
- 3) Baseret på RD₅₀ hos mus
- 4) Akutte effekter på centralnervesystemet

Den kritiske effekter af heptan vurderes at være luftvejsirritation, som er mere fremtrædende end for n-hexan og pentan, og akutte effekter på centralnervesystemet.

Nul-effekt-niveauet for luftvejsirritation hos mennesket sættes til 175 ppm (715 mg/m³) svarende til den laveste af de 2 foreslåede irritationsgrænser hos mennesker, mens nul-effekt-niveauet for akutte effekter på centralnervesystemet sættes lig med grænseværdien i arbejdsmiljøet.

7 Eksponeringsscenarier

7.1 Eksponeringsscenarier:

Eksponeringsvurderingerne nedenfor er udført som worst-case scenarier efter principperne anført i Technical Guidance Document (TGD2003).

Ved beregningerne af eksponeringen er der dels anvendt et rumvolumen på 20 m³, hvilket illustrerer påføring i et lille og dårligt ventileret rum (f.eks en entre) og dels et volumen på 2 m³, der illustrer en kortvarig situation, hvor de 2 m³ er den luftmængde, der er omkring personen i det efterfølgende kaldet personens nærzone.

Der regnes kun med den eksponering, der foregår ved påføringen og ikke ved den efterfølgende brug af fodtøjet.

Mængden af henholdsvis skosvælte og imprægneringsmiddel, der anvendes, er fastlagt ud fra forsøg med varierende typer af fodtøj, idet produkterne blev vejjet før og efter påføringen.

Tabel 25 Anvendt mængde i gram til behandling af forskellige skotyper

Skotype (str.)	Skosvælte [g]	Skotype (str)	Imprægnering – aerosol [g]
Herresko (44)	1,71	Kort damestøvle (39)	12,65
Herresko (45)	1,71	Herrestøvle (39)	18,48
Damesko (37)	0,32	Damesko (40)	8,77
Herresko (43)	2,56	Pigestøvle (34)	21,39
Kort damestøvle (37)	1,61	Lange damestøvle (37)	27,78

7.1.1 Scenario 1 – Skopudsning

I dette scenario pudses et par sko. Den anvendte mængde sættes til 2,56 g, som er den mængde, der svarer til det maksimale forbrug anført i tabel 25.

Det antages, at personen pudser 2 par sko 1 gang om ugen. Påføringen foregår ved hjælp af en klud og tager 5 minutter.

Ved skopudsningen eksponeres huden for en mængde svarende til 10 % af den anvendte mængde af produktet.

7.1.2 Scenario 2 – Imprægnering

I dette scenario imprægneres et par støvler. Den anvendte mængde sættes til 27,8 g svarende til det største forbrug ved forsøgene refereret i tabel 25.

Det antages at der imprægneres 4 par støvler to gange årligt, svarende til imprægnering af 8 par støvler årligt.

Det antages, at imprægneringen tager 3 minutter, at personen befinder sig i rummet i 5 minutter. Ved imprægneringen eksponeres huden for en mængde svarende til 10 % af den anvendte mængde af produktet

7.2 Eksponeringsvurderinger for skosvæerte

7.2.1 Terpentinelolie

En skosvæerte indeholder 25 % terpentinelolie. Eksponeringen via indånding, hud og den totale eksponering fremgår af tabel 26.

Tabel 26 Eksponeringsvurdering for terpentinelolie i skosvæerte

Klassificering		
R 10, Xn; R 20/21/22-65 Xi; R 36/38, R 43, N; R 51/53		
Toksikologiske data	Dosis	
LD ₅₀ , (mg/kg), oral, rotte	5760 {1}{2}{6}	
NOEL (mg/m ³) = GV	140	
Irritationstærskel (mg/m ³), indånding	420 {4}	
Eksponering	2 m³	20 m³
Luftkoncentration (Cair)	320 mg/m ³	32 mg/m ³
Optagelse via luftvejene (Uinh)	0,090 mg/kg/d	0,009 mg/kg/d
Mængde stof på huden	64 mg	
Optagelse via huden (Uder)	0,26 mg/kg/d	
Total optagelse i kroppen (Utot)	0,35 mg/kg/d	0,27 mg/kg/d

Sammenlignes den beregnede luftkoncentration ved henholdsvis 2 m³ og 20 m³ med irritationstærsklen hos mennesket (420 mg/m³) kan det konkluderes, at der kan være risiko for irritationseffekter ved påføring i et meget lille rum, da koncentrationen i nærzonen er tæt på irritationstærsklen.

Nul-effekt-niveauet for irritationseffekter og akutte effekter på centralnervesystemet ved indånding, sættes lig med grænseværdien i arbejdsmiljøet. Grænseværdien kan dog ikke anvendes direkte, idet der skal tages højde for eksponering 24 timer i døgnet, 7 dage om ugen (168 t) i stedet for 40 timers arbejdsuge. Desuden skal grænseværdien, der er opgivet som en luftkoncentration, omregnes til en daglig dosis ved, at anvende et respirationsvolumen på 20 m³/dag og en kropsvægt på 70 kg: Disse værdier for respirationsvolumen og kropsvægt er lig med de defaultværdier, der anvendes ved brug af EUSES.

$$\text{NOEL bliver således } \frac{140 \text{ mg/m}^3 \times 20 \text{ m}^3/\text{d} \times 40/168}{70 \text{ kg}} = 9,52 \text{ mg/kg/d}$$

Margin of Safety (MOS) for akutte irritationseffekter samt akutte effekter på CNS ved indånding, kan beregnes til

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{9,52 \text{ mg/kg/d}}{0,090 \text{ mg/kg/d}} = 106 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

$$\text{og} = \frac{9,52 \text{ mg/kg/d}}{0,009 \text{ mg/kg/d}} = 1058 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

Da terpentinelolie kan optages via huden, kan der i yderligere beregnes en MOS-værdi for den totale eksponering, hvilket giver

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{9,52 \text{ mg/kg/d}}{0,351 \text{ mg/kg/d}} = 27 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

og

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{9,52 \text{ mg/kg/d}}{0,269 \text{ mg/kg/d}} = 35 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

En MOS-værdi på 100 eller derover giver en rimelig sikkerhed for, at der ikke ses effekter på forbrugeren. Ved anvendelse af totaleksponeringen og ved EUSES beregningerne får man imidlertid værdier på under 100 for begge rumvolumener.

På baggrund af eksponeringsvurderingen for terpentiniolie, kan det således konkluderes, at forbrugeren kan blive udsat for luftvejsirritation og akutte effekter på centralnervesystemet ved brug af en skosvælte indeholdende 25 % terpentiniolie.

Terpentiniolie er desuden klassificeret som allergifremkaldende ved hudkontakt, og da der ikke kan defineres noget "nul effekt niveau" for denne effekt, er det under alle omstændigheder vigtigt, at hudkontakt undgås ved anvendelse af produkter, der indeholder terpentiniolie.

7.2.2 Mineralsk terpentin

Der anvendes en skosvælte, der indeholder 75 % mineralsk terpentin..

Eksponeringen via indånding, hud og den totale eksponering fremgår af tabel 27.

Tabel 27 Eksponeringsvurdering for mineralsk terpentin i skosvælte

Klassificering		
Xn;R20/48 R65		
Toksikologiske data		Dosis
LOEL (mg/m ³), indånding, rotte - akut narkotisk effekt		1200 {40}
NOEL irritation, akutte og kroniske effekter på centralnervesystemet, baseret på GV = 145 mg/m ³ .		9,86 mg/kg/d
Eksponering	2 m³	20 m³
Luftkoncentration (Cair)	960 mg/m ³	96 mg/m ³
Optagelse via luftvejene (Uinh)	0,271 mg/kg/d	0,0271 mg/kg/d
Mængde stof på huden pr. gang	192 mg	
Optagelse via huden (Uhud)	0,78 mg/kg/d	
	2 m³	20 m³
Total optagelse (Utot) pr. dag	1,05 mg/kg/d	0,81 mg/kg/d

Grænseværdien i arbejdsmiljøet anvendes som nul-effekt-niveau for irritationseffekter, samt akutte og kroniske effekter på nervesystemet hos mennesket. Hvis grænseværdien omregnes til en daglig dosis får man

$$\text{NOEL} = \frac{145 \text{ mg/m}^3 \times 20 \text{ m}^3/\text{d} \times 40/168}{70 \text{ kg}} = 9,86 \text{ mg/kg/d}$$

Margin of Safety (MOS) for akutte irritationseffekter samt akutte og kroniske effekter på CNS ved indånding kan herefter beregnes til

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{9,86 \text{ mg/kg/d}}{0,271 \text{ mg/kg/d}} = 36 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

$$\text{og} = \frac{9,86 \text{ mg/kg/d}}{0,0271 \text{ mg/kg/d}} = 364 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

Da nogle af komponenterne i mineralsk terpentin kan optages via huden, kan der i stedet beregnes en MOS-værdi for den totale eksponering, hvilket giver

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{9,86 \text{ mg/kg/d}}{1,05 \text{ mg/kg/d}} = 9 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

$$\text{og} = \frac{9,86 \text{ mg/kg/d}}{0,81 \text{ mg/kg/d}} = 12 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

MOS-værdien ved totaleksponeringen er sandsynligvis for lav, da der er regnet med 100 % hudoptagelse af mineralsk terpentin, hvilket næppe er helt realistisk.

Tages der i stedet udgangspunkt i MOS-værdierne for indånding alene, fremgår det at værdien for 2 m³ er under 100 mens værdien for 20 m³ er over 100. På denne baggrund kan det konkluderes, at der er en potentiel risiko for at koncentrationen i indåndingszonen ved påføring af skosvæte indeholdende 75 % mineralsk terpentin, vil kunne medføre irritationseffekter og i alvorlige tilfælde også akutte effekter på nervesystemet.

7.2.3 C₉₋₁₂ isoalkaner

Der anvendes en skosvæte, der indeholder 26,5 % C₉-C₁₂ isoalkaner .

Eksponeringen via indånding, hud og den totale eksponering fremgår af tabel 28.

Tabel 28 Eksponeringsvurdering for C₉-C₁₂ isoalkaner i skosvæte

Klassificering		
Xn;R65 R66 ¹		
Toksikologiske data	Dosis	
NOAEL (mg/kg/d), indånding, menneske - neurotoksisk effekt	13,6 {12}	
Eksponering	2 m ³	20 m ³
Luftkoncentration (C _{air})	339 mg/m ³	33,9 mg/m ³
Optagelse via luftvejene (U _{inh})	0,096 mg/kg/d	0,0096 mg/kg/d
Mængde stof på huden pr. gang	67,8 mg	
Optagelse via huden (U _{der})	0,28 mg/kg/d	
Total optagelse i kroppen (U_{tot})	0,38 mg/kg/d	0,30 mg/kg/d

Nul-effekt-niveauet for neurotoksiske effekter hos mennesker kan estimeres til ca. 200 g/m³ som anført i afsnit 6.3.4.6.

Ved en koncentration på 200 mg/m³ kan den dosis, der ikke medfører neurotoksiske effekter beregnes til:

$$\text{NOEL} = \frac{200 \text{ mg/m}^3 \times 20 \text{ m}^3/\text{d} \times 40/168}{70 \text{ kg}} = 13,6 \text{ mg/kg/d}$$

MOS-værdien for neurotoksiske effekter ved indånding kan således beregnes til:

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{13,6 \text{ mg/kg/d}}{0,096 \text{ mg/kg/d}} = 142 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{13,6 \text{ mg/kg/d}}{0,0096 \text{ mg/kg/d}} = 1417 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

MOS-værdien baseret på det totale optag, bliver

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{13,6 \text{ mg/kg/d}}{0,38 \text{ mg/kg/d}} = 36 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{13,6 \text{ mg/kg/d}}{0,30 \text{ mg/kg/d}} = 45 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

Optagelsen via huden, og dermed den totale optagelse, er imidlertid overestimeret da stoffet ikke absorberes 100 % via huden, hvorfor MOS-værdien ved optagelse via indånding tillægges størst værdi.

På denne baggrund konkluderes det, at der ikke er nogen væsentlig risiko for neurotoksiske effekter hos forbrugere.

7.3 Eksponeringsvurdering for imprægneringsmidler

7.3.1 Propan-2-ol

Der anvendes et imprægneringsmiddel i en 200 ml spray. Produktet indeholder 93 % propan-2-ol.

Eksponeringen via indånding, hud og den totale eksponering fremgår af tabel 29.

Tabel 29 Eksponeringsvurdering for propan-2-ol i imprægneringsmiddel.

Klassificering		
F;R11 Xi;R36 R67		
Toksikologiske data		Dosis
LD ₅₀ , (mg/kg), oral, rotte		5045 {8}
LC ₅₀ , (mg/m ³), inhalation, rotte, 4 timer		72.600 {2}
NOAEL (mg/kg/d), indtagelse, rotte, teratogenicitet		400 {2}
NOAEL (mg/kg/d), indtagelse, menneske – reproduktion og teratogenicitet		420 {18}
NOEL (mg/kg/d) baseret på GV = 490 mg/m ³		
Eksponering	2 m³	20 m³
Luftkoncentration (Cair)	12900 mg/m ³	1290 mg/m ³
Optagelse via luftvejene (Uinh)	0,281 mg/kg/d	0,0281 mg/kg/d
Mængde stof på huden pr. gang	2585 mg	
Optagelse via huden (Uder)	0,81 mg/kg/d	
Total optagelse i kroppen (Utot)	1,09 mg/kg/d	0,84 mg/kg/d

Hvis grænseværdien i arbejdsmiljøet anvendes som nul-effekt-niveau for narkotiske effekter, og denne koncentration omregnes til omregnes til en daglig dosis får man

$$\text{NOEL} = \frac{490 \text{ mg/m}^3 \times 20 \text{ m}^3/\text{d} \times 40/168}{70 \text{ kg}} = 33,3 \text{ mg/kg/d}$$

MOS-værdien for irritation og narkotiske effekter ved indånding kan således beregnes til:

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{33,3 \text{ mg/kg/d}}{0,281 \text{ mg/kg/d}} = 118 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

og

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{33,3 \text{ mg/kg/d}}{0,0281 \text{ mg/kg/d}} = 1181 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

Propan-2-ol optages let gennem huden, og MOS-værdien for irritation og narkotisk effekter ved totaloptagelse kan beregnes til:

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{33,3 \text{ mg/kg/d}}{1,09 \text{ mg/kg/d}} = 30,6 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{33,3 \text{ mg/kg/d}}{0,84 \text{ mg/kg/d}} = 39,6 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

Ved yderligere at sammenholde de beregnede luftkoncentrationer (12.900 og 1.290 mg/m³) med 980 mg/m³, som er den koncentration, der medfører let irritation af øjne, næse og luftveje, kan det konkluderes, at der vil være risiko for irritation af luftvejene ved anvendelse af et imprægneringsmiddel der indeholder 93 % propan-2-ol.

NOAEL-værdien for teratogene effekter hos mennesket ved indtagelse af propan-2-ol er bestemt til 420 mg/kg/d.

MOS-værdien for denne effekt kan ved optagelse via indånding bestemmes til:

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{420 \text{ mg/kg/d}}{0,281 \text{ mg/kg/d}} = 1495 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{420 \text{ mg/kg/d}}{0,0281 \text{ mg/kg/d}} = 14947 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

og ved total optagelse til:

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{420 \text{ mg/kg/d}}{1,09 \text{ mg/kg/d}} = 385 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{420 \text{ mg/kg/d}}{0,84 \text{ mg/kg/d}} = 500 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

MOS-værdierne er af en sådan størrelsesorden, der peger på at risikoen for fosterskader ved anvendelsen af imprægneringsmidler med 93 % propan-2-ol er meget lille.

7.3.2 Heptan

Der anvendes et imprægneringsmiddel i en 300 ml aerosol. Produktet indeholder 25-50 % heptan. Det antages at indholdet af stoffet er lig med de øvre koncentrationsgrænse.

Eksponeringen via indånding, hud og den totale eksponering fremgår af tabel 30.

Tabel 30 Eksponeringsvurdering for heptan i imprægneringsmiddel

Klassificering
F;R11 Xn;R65 Xi;R38 R67 N;R50/53

Toksikologiske data		Dosis
NOAEL (mg/m ³), menneske – luftvejsirritation		715
Eksposering		
Luftkoncentration (Cair)	6950 mg/m ³	695 mg/m ³
Optagelse via luftvejene (Uinh)	0,151 mg/kg/d	0,0151 mg/kg/d
Mængde stof på huden	1390 mg	
Optagelse via huden (Uder)	0,44 mg/kg/d	
Total optagelse i kroppen (Utot)	0,59 mg/kg/d	0,46 mg/kg/d

Nul-effekt-niveauet for luftvejsirritation er rapporteret til 715 mg/m³ og grænseværdien i arbejdsmiljøet er fastsat til 820 mg/m³.

Anvendes en nedre irritationskoncentration på henholdsvis 715 og 820 mg/m³, kan den daglige dosis, der ikke fører til effekter estimeres til 48,6 – 55,7 mg/kg/d, idet NOEL sættes lig NOAEL.
 Nul-effektniveauet for luftvejsirritation sættes til 715 mg/m³ og nul-effektniveauet for akutte effekter på centralnervesystemet sættes lig med grænseværdien i arbejdsmiljøet.

$$\text{NOEL} = \frac{715 \text{ mg/m}^3 \times 20 \text{ m}^3/\text{d} \times 40/168}{70 \text{ kg}} = 48,6 \text{ mg/kg/d}$$

$$\text{NOEL} = \frac{820 \text{ mg/m}^3 \times 20 \text{ m}^3/\text{d} \times 40/168}{70 \text{ kg}} = 55,7 \text{ mg/kg/d}$$

Af disse to NOEL-værdier anvendes den laveste ved de efterfølgende beregninger.

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{48,6 \text{ mg/kg/d}}{0,151 \text{ mg/kg/d}} = 322 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

og

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{55,7 \text{ mg/kg/d}}{0,0151 \text{ mg/kg/d}} = 3218 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

MOS-værdien for luftvejsirritation ved indånding kan således beregnes til:

MOS-værdierne for totaleksposering, ved et volumen på henholdsvis 2 og 20 m³ bliver:

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{48,6 \text{ mg/kg/d}}{0,59 \text{ mg/kg/d}} = 82 \text{ for en nærzone på } 2 \text{ m}^3$$

og

$$\text{MOS} = \text{NOEL} / \text{EXP} = \frac{55,7 \text{ mg/kg/d}}{0,59 \text{ mg/kg/d}} = 94 \text{ for et lille rum på } 20 \text{ m}^3$$

Hvis de beregnede koncentrationerne i et rumvolumen på henholdsvis 2 og 20 m³ yderligere sammenlignes med irritationsgrænsen på 715 mg/m³, kan det ikke afvises, at der kan forekomme irritation ved påføring af et imprægneringsmiddel, der indeholder 50 % heptan.

7.4 Konklusion

MOS-værdierne for henholdsvis eksponering via indånding og totaleksponeringen (indånding samt hudoptagelse) i en nærzone på 2 m³ og i et rumvolumen på 20 m³ er sammenfattet i tabel 31.

Tabel 31 Sammenfatning af MOS-værdier for eksponeringsscenarier

Stof	Effekt	2 m ³		20 m ³	
		MOSinh	MOS _{tot}	MOSinh	MOS _{tot}
Terpentinolie	Akut irritation og effekter på centralnervesystemet	105	27	1045	35
Mineralsk terpentin	Irritation, akutte og kroniske effekter på nervesystemet	36	9	363	12
C ₉₋₁₂ isoalkaner	Neurotoksiske effekter	142	36	1417	45
Propan-2-ol	Irritation og narkotiske effekter	118	31	1181	40
Propan-2-ol	Teratogene effekter	1495	385	14947	500
Heptan	Luftvejsirritation akutte effekter på centralnervesystemet	322	82	3218	94

MOS-værdier mindre end 100 er i tabel 31 markeret med fed skrift.

Af tabellen fremgår det, at alle MOS-værdier for totaloptagelse (på nær MOS for teratogene effekter af propan-2-ol) ligger under 100, og at forskellen mellem de 2 eksponeringsscenarier ikke er nævneværdig.

Dette indikerer at der for alle disse stoffer er en potentiel risiko for sundhedseffekter ved den beskrevne anvendelse. For totaloptagelsen gælder det dog, at den fraktion, der kan optages gennem huden er sat til 1, hvilket generelt vil føre til en overestimering af optagelsen via huden, og dermed af den totale optagelse. Graden af overestimering afhænger af stoffets reelle hudoptagelighed. For 2-propanol vil denne overestimering således være mindre end for heptan, idet propan-2-ol optages lettere gennem huden end heptan.

Alle de kritiske stoffer er flygtige stoffer, og hvis man i stedet udelukkende ser på eksponeringen via indånding, er der kun risiko for effekter ved indånding af mineralsk terpentin ved det eksponeringsscenario, der illustrerer personens nærzone.

Sammenfattende kan det konkluderes, at der er risiko for irritation og effekter på nervesystemet ved anvendelse af produkter, der indeholder mineralsk terpentin, og at det derfor er vigtigt ved anvendelse af denne type produkter, at påføre midlet udendørs eller i et godt ventileret rum.

Det kan yderligere konkluderes, at der ikke er risiko for teratogene effekter ved anvendelsen af produkter, der indeholder propan-2-ol.

For de øvrige opløsningsmidler kan man ikke på det foreliggende grundlag afvise, at der kan optræde effekter ved brugen af produkter, der indeholder disse stoffer. Brugerne bør derfor sørge for god ventilation under brugen af produkterne.

For produkter, der indeholder terpentiniolie, der kan medføre allergi ved kontakt med huden, er det desuden vigtigt at undgå hudkontakt.

8 Forholdsregler ved brug

Som det fremgår af det foregående indeholder mange skoplejemidler store mængder opløsningsmidler. Skosværter kan desuden indeholde stoffer, der kan give allergi ved kontakt med huden.

Ved brug af skosværte er det ikke ualmindeligt, at man får noget af produktet på hænderne. Ved forsøg med frivillige forsøgspersoner, der blev bedt om at pudse deres sko i forbindelse med bestemmelsen af mængden, der anvendes pr. skopudsning, blev det da også konstateret, at samtlige forsøgspersoner havde fået skosværte på en eller flere fingre (typisk ca. 1 cm² på 2-3 fingre).

Eksponeringsscenarierne viser, at der er en potentiel risiko for sundhedseffekter i form af irritation af luftveje og effekter på nervesystemet ved anvendelse af produkter, der indeholder store mængder mineralsk terpentin. Det kan desuden ikke afvises, at der kan forekomme effekter i form af luftvejsirritation og påvirkning af centralnervesystemet ved anvendelse af produkter, der indeholder andre opløsningsmidler.

Ved anvendelse af skoplejemidler i hjemmet bør man derfor:

- Pudse eller imprægnere udendørs så vidt muligt. Når det ikke er muligt på grund af vejrliget, bør man i stedet sørge for god ventilation i rummet ved at åbne et vindue og/eller en dør.
- Sørge for at sprøjte væk fra kroppen, hvis produktet er en spray.
- Undgå at få skosværte på hænderne, eventuelt ved at anvende engangshandsker

9 Referencer

1. The Dictionary of Substances and their Effects (DOSE) Database. Gangolli S. Royal Society of Chemistry 1999. Cambridge, Royal Society of Chemistry.
2. European Communities, editor. IUCLID - Public Data on High Volume Chemicals. 2000; European Communities, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau; <http://ecb.jrc.it/esis/>
3. IRIS: Integrated Risk Information System. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 2003.
4. National Technical Information Service NTIS: Monograph on the Potential Carcinogenic risk to Humans: Turpentine, 1985.
5. RTECS®: Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio. 2004; Greenwood Village, Colorado, USA: Thomson. MICROMEDEX®. <http://csi.micromedex.com>
6. HSDB: Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine, Bethesda, Maryland. 2004; Greenwood Village, Colorado, USA: Thomson MICROMEDEX®. <http://csi.micromedex.com>
7. MEDITEXT Medical management Turpentine Oil. 2004.
8. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentations of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices - Turpentine 2001.
9. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentations of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices - Heptane. 2001.
10. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentations of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices - Isopropanol. 2001.
11. Arbejdstilsynet. At-Vejledning C.0.1. "Grænseværdier for stoffer og materialer", 2002.
12. Arbete och Hälsa 1986:1. Nordiska expertgruppen för gränsvärdesdokumentation - 64. Mineralsk terpentin/lacknafta, 1986.
13. European Commission. Occupational exposure limits: Criteria document for heptane, 1996.
14. ExxonMobil Chemicals. Leverandørbrugsanvisning "Isopar G", 2000.
15. EXXONMobil Lubricants & Specialities. Datasheet ISOPAR, 2004.

16. Larsen A FLFLHMJLKBML. Emission af flygtige forbindelser fra træ, træbaserede materialer, møbler og inventar, 1999. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt nr. 501.
17. Miljøstyrelsen. Afgivelse og vurdering af flygtige kemiske stoffer i tryksager Kortlægning nr. 36, 2003.
18. REPROTOX. Isopropylalcohol. 2004.
19. WHO, International Programme on Chemical safety (IPCS) . Environmental Health Criteria 103: 2-Propanol, 1990.
20. WHO, International Programme on Chemical safety (IPCS): Health and Safety Guide No. 103: White Spirit (Stoddard Solvent), 1996.
21. WHO, International Programme on Chemical safety (IPCS): Environmental Health Criteria 187- White Spirit (Stoddard Solvent), 1996.
22. DIY Projekts http://diydoctor.org.uk/projects/diy_waxes.htm
23. Burkes Backyard
http://www.burkesbackyard.com.au/2002/archives/2000/home_among_the_gm_tree