

Kortlægning af kemiske stoffer i legetøj til dyr

Tenna Brandt Nielsen, Erik Bjarnov og Ole Bundgaard,
FORCE Technology

Kortlægning af kemiske stoffer
i forbrugerprodukter, Nr. 56 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

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INDLEDNING	11
1.1 FORMÅL	11
1.2 FREMGANGSMÅDE	11
2 KORTLÆGNING	13
2.1 MARKEDSUNDERSØGELSE	13
2.1.1 <i>Internet</i>	13
2.1.2 <i>Grossister</i>	13
2.1.3 <i>Producenter</i>	13
2.1.4 <i>Besøg hos forhandlere</i>	13
2.1.5 <i>Produkter på det danske marked</i>	14
2.1.6 <i>Indkøb af produkter</i>	14
3 ANALYSER	17
3.1 BEILSTEINS TEST	17
3.1.1 <i>Analysemetode</i>	17
3.2 FT-IR UNDERSØGELSER	17
3.2.1 <i>Anvendt udstyr og teknik</i>	17
3.2.2 <i>Resultater af Beilsteins test og IR analyser</i>	18
3.3 OVERSIGT OVER VIDERE ANALYSER FOR DE ENKELTE PRODUKTTYPER	19
3.3.1 <i>PVC produkter</i>	19
3.3.2 <i>Gummi produkter</i>	19
3.3.3 <i>Tekstiler</i>	20
3.3.4 <i>Pels</i>	20
3.3.5 <i>Andre hårde og halv hårde plasttyper</i>	20
3.4 XRF-SCREENING	20
3.4.1 <i>Analysemetode</i>	20
3.4.2 <i>Resultat af XRF-screening</i>	20
3.5 MIGRATION AF TUNGMETALLER	24
3.5.1 <i>Analysemetode</i>	24
3.5.2 <i>Resultat af migrationsanalyse</i>	24
3.6 CR(VI)	25
3.6.1 <i>Analysemetode</i>	25
3.6.2 <i>Analyseresultater</i>	25
3.7 PHTHALATER I PVC	25
3.7.1 <i>Analysemetode</i>	25
3.7.2 <i>Analyseresultater</i>	25
3.8 SCREENING FOR ORGANISKE FORBINDELSER	26
3.8.1 <i>Analysemetode</i>	26
3.8.2 <i>Analyseresultater</i>	26
3.9 KVANTITATIV ORGANISK ANALYSE	26
3.9.1 <i>Analysemetode</i>	26

3.9.2	<i>Analyseresultater</i>	26
3.10	BROMEREDE FLAMMEHÆMMERE	27
3.10.1	<i>Analysemetode</i>	27
3.10.2	<i>Analyseresultater</i>	27
3.11	MERCAPTOBENZOTHAZOL (MBT)	27
3.11.1	<i>Analysemetode</i>	27
3.11.2	<i>Analyseresultater</i>	28
3.12	SCREENING FOR AZO-FARVESTOFFER	28
3.12.1	<i>Analysemetode</i>	28
3.12.2	<i>Analyseresultater</i>	28
3.13	AZO-FARVESTOFFER	29
3.13.1	<i>Analysemetode</i>	29
3.13.2	<i>Analyseresultater</i>	29
3.14	FORMALDEHYD ANALYSE	29
3.14.1	<i>Analysemetode</i>	29
3.14.2	<i>Analyseresultater</i>	29
3.15	LUGT	30
3.15.1	<i>Analysemetode</i>	30
3.15.2	<i>Analyseresultater</i>	30
4	REFERENCER	33

Bilag A – Produktoplysninger
 Bilag B – Materialeanalyse
 Bilag C – Analyseoversigt
 Bilag D – XRF-resultater
 Bilag E – Screening for organiske forbindelser
 Bilag F – Screening for azo-farvestoffer

Forord

Denne rapport om legetøj til dyr er udført i forbindelse med Miljøstyrelsens projekter om kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter.

Projektet er udført i 2 faser. Fase 1, Kortlægning af markedet samt screening af produkternes materialesammensætning. Fase 2, Kemisk analyse og vurdering af analyseresultater i forhold til relevant gældende lovgivning.

Projektet er udført af FORCE Technology.

Udførende personer:

Jytte Sørensen, Per Nayberg, Helle Lena Andersen, Henriette Restrup Hansen, Jan Christensen, Marianne Ait Bouziaren, Sven H. Jørgensen, Ole Petersen, Tenna Brandt Nielsen, Erik Bjarnov, Ole Bundgaard.

Projektets følgegruppe består af:

Lise Emmy Møller, Miljøstyrelsen
Annette Orloff, Miljøstyrelsen
Erik Bjarnov, FORCE Technology
Ole Bundgaard, FORCE Technology

Projektet er udført i perioden
15. marts – 15. december 2004.

Sammenfatning og konklusioner

Legetøj til dyr, specielt legetøj til hunde og katte, ligner ofte legetøj til børn. I modsætning til legetøj til børn er der ikke krav til indhold af farlige stoffer i legetøj til dyr. Der er således en risiko for, at børn fristes til at lege med legetøj til dyr og derved kan blive udsat for skadelige stoffer.

I markedsundersøgelsen har det vist sig, at det er de samme produkter, der sælges via Internettet og i detailhandelen.

Der er indkøbt 50 stykker legetøj, der er valgt ud fra kriterierne, at legetøjet skal være beregnet til hund eller kat og samtidigt appellere til børn.

Langt fra alle produkter var forsynet med en varebeskrivelse, og kun en mindre del af beskrivelserne var på dansk. Ingen af produkterne var CE-mærket (ikke et krav og kunne have givet anledning til forveksling med legetøj til børn).

Legetøjet blev screenet for en vurdering af materialetype. Endvidere blev der lavet en screeningsanalyse for tilstedeværelsen af chlor som indikation for PVC og dermed muligvis indhold af phthalat som blødgørere.

På nogle produkter blev der på overfladen konstateret tilstedeværelse af en silikoneolie, sandsynligvis anvendt som slipmiddel.

Screeningen viste, at produkterne var fremstillet af hovedsageligt PVC, gummi og tekstilprodukter af polyestere, men også andre materialetyper blev identificeret. Ca. 40% af legetøjet var af latex, naturgummi o.l., mens ca. 25% var af PVC.

Alle PVC-produkterne indeholdt store mængder phthalat. Produkterne indeholdt fra 11% op til 54% af enten DEHP eller DINP.

To af PVC-produkterne var klare og blev analyseret for indhold af tin. I det ene produkt blev der fundet et tin-indhold større end 0.5 vægt-%, sandsynligvis stammende fra en stabilisator.

PVC-produkterne blev screenet for indhold af tungmetaller. Ved migrationsanalyse for tungmetaller af de PVC-produkter, der havde et højt indhold af tungmetaller, var der ikke nogen af produkterne, der oversteg kravene til børnelegetøj som angivet i DS/EN 71-3.

Tre af legetøjsprodukterne, der alle lignede mus, var fremstillet af rigtig pels på en krop af stiv plast. Alle disse tre indeholdt store mængder chrom, sandsynligvis fra chrom-garvning. Ved migrationsanalyse for tungmetaller havde alle disse mus en migration af chrom, der oversteg kravene i DS/EN 71-3.

Der blev ikke fundet Cr(VI) i nogen af de tre mus.

En del af gummiprodukterne, flere end 25%, afgav MBT (mercaptobenzothiazol, et vulkaniseringshjælpemiddel). Afgivelserne varierede fra 0,5 til 5,9 µg MBT/cm².

Gummiprodukterne blev ligeledes analyseret for afgivelse af flygtige organiske forbindelser. I alle de analyserede prøver blev der fundet indhold af BHT (butyleret hydroxytoluen), i halvdelen af prøverne dog kun i spormængde. I de øvrige prøver varierede indholdet af BHT fra 0,1 til 0,8 µg BHT/g. I en enkelt prøve blev der fundet relativt stort indhold af tetradecan, 1,5 mg C14/g. Herudover blev der fundet spormængder af diverse andre komponenter.

Et enkelt gummiprodukt havde en karakteristisk og stærk lugt. Lugten stammer sandsynligvis fra et indhold af vanillin.

Tekstilerne blev analyseret for indhold af formaldehyd. Ud af i alt 19 prøver (inkl. fyld fra bamser) blev der fundet formaldehyd i 3 af prøverne. Det fundne indhold af formaldehyd varierede fra 6 til 10 µg/g.

Tekstilerne blev også analyseret for indhold af bromerede flammehæmmere. Tre produkter havde relativt stort indhold af Br, der indikerer indhold af bromeret flammehæmmer. Det er ikke lykkedes at finde og identificere eventuelle bromerede flammehæmmere.

Ved analyse af kraftigt farvede tekstiler blev der ikke fundet indhold af azo-farvestoffer eller aromatiske aminer.

Dette projekt er afgrænset ved kun at beskæftige sig med indhold af farlige kemiske stoffer i legetøj til dyr. Til analyserne er fortrinsvis anvendt metoder relateret til EN 71, men der er ikke foretaget vurdering i forhold til legetøjsdirektivet eller anden lovgivning, f.eks. om legetøjet fremtræder som levnedsmidler, eller om legetøjet består af dele tilstrækkelig små til at kunne sluges.

Summary and conclusions

Toys for animals, especially toys designed for cats and dogs, often have the same appearance as toys for children. In contradiction to toys for children, there are no requirements to the content of hazardous components in toys for animals. Thus there is a risk, that children playing with toys for animals may be exposed to hazardous components.

One of the results of the market surveillance was that the products sold via the Internet are the same as the products sold in ordinary shops.

50 different pieces of toys for animals has been purchased, based on the criteria that the toy should be designed for a cat or a dog and at the same time appeal to children.

Only a limited number of the purchased products had a written product description, and again only a few of these were in Danish. None of the products had a CE-marking (not a requirement, however, if they had been marked, this might have led to confusion).

All products were screened for evaluation of material of the product as well as they were screened for the content of chlorine, indicating PVC, which could indicate the presence of phthalate as plastiziser.

On some products a silicone oil was detected on the surface, most likely used as a release layer.

The screening showed that the products were made mainly of PVC, rubber and textile materials of polyesters, but also other materials were identified. Approx. 40% of the toys were made of various rubber-materials, while approx. 25% of the toys were made of PVC.

All PVC-products contained large amounts of phthalate-plastizicers. The products were found to contain between 11% and 54% by weight of either DEHP or DINP.

Two of the PVC products were transparent. In one of these a content of tin (Sn) of more than 0.5% by weight was found, probably coming from a stabilizer.

All PVC-products were screened for content of heavy metals. Some of the PVC-products had a relatively high content of heavy metals. These products were exposed to a migration-analysis for heavy metals. None of the tested products had a migration of heavy metals exceeding the requirements to toys for children as given in DS/EN 71-3.

Three of the toys, all looking like mice, were made of real fur on hard body of plastic. All these three had a high content of chromium, probably coming from the tanning process. By the migration-analysis for heavy metals all three mice had a migration of chromium exceeding the requirements given in DS/EN 71-3.

Cr(VI) was not found in any of the three mice.

Some of the rubber-products, more than the 25%, were found to release MBT (mercaptobenzothiazole), an agent used in the process of vulcanisation. The amount released varied from 0,5 to 5,9 µg MBT/cm².

The rubber-products were also analysed for the release of volatile organic compounds. In all samples analysed content of BHT (butylated hydroxytoluene) was found. In half the samples in a content varying from 0,1 to 0,8 µg BHT/g – in the rest of the samples only in trace amounts. In one single sample, a relatively high content of tetradecan was found, 1,5 mg C14/g. In addition, trace amounts of various other components were found.

One of the products had a very characteristic and strong smell. Most likely this odour comes from vanilline, often used as an additive in the production of rubber.

All textiles were analysed for the content of formaldehyde. Out of 19 samples (incl. the filling of the teddy bears) formaldehyde was found in 3 samples in an amount varying from 6 to 10 µg/g.

The textiles were also analysed for the content of brominated flame retarders. By screening it was found that three products had a high content of Br (bromine) that might indicate content of bromine-based flame retardants. However, such could not be found or identified.

Analyzing the colourful textiles, neither azo-colourants nor aromatic amines could be found.

This project has been limited only to deal with the content of dangerous chemicals in toys for animals. For the analyses primarily methods related to EN 71 were used, however, no evaluation in relation to the Toy Directive or other legislation has been done, e.g. whether the toy appears like food, or if the toy consists of small parts that may be swallowed.

1 Indledning

58 % af børnefamilierne i Danmark holder kæledyr. Langt de fleste familier med dyr besidder også et eller flere stykker legetøj til dyret. Legetøj til hunde og katte adskiller sig i udseende ikke væsentlig fra legetøj til børn og vil ofte ligge frit fremme i hjemmet. Der er således en reel risiko for, at små børn vil lege med dyrenes legetøj. Små børn putter ofte legetøjet i munden, de bider i det og vil i visse tilfælde sutte på det i længere tid. Børn, der leger med legetøj til dyr, kan blive udsat for de kemiske stoffer, som legetøjet evt. afgiver.

Legetøj til dyr produceres i et væld af forskellige former ofte udført i farvestrålende materialer, og som nævnt adskiller det sig i udseende ikke væsentligt fra det legetøj, der produceres til småbørn.

Legetøj til dyr skal ikke overholde de sikkerhedskrav, der er gældende for legetøj til børn. Bl.a. må legetøj til børn i alderen 0-3 år i dag ikke indeholde mere end 0,05 % phthalater. Phthalater bruges bl.a. som blødgørere i plastik. Der er derfor allerede i undersøgelsens første fase screenet for PVC, der ofte indeholder phthalater.

1.1 Formål

Med henblik på at få belyst den kemiske påvirkning fra legetøj til dyr, som børn kan blive udsat for, er det projektets formål at kortlægge det danske marked for legetøj til dyr. Herunder bestemmes, hvilke typer legetøj, der findes samt hvilke materialer det er fremstillet af. Projektet skal undersøge legetøj til dyr for afgivelse af phthalater, tungmetaller og andre problematiske stoffer i henhold til de krav og retningslinier, der gælder for legetøj til børn.

1.2 Fremgangsmåde

Der er i projektet kun undersøgt legetøj til katte og hunde. Der er to årsager til dette. For det første fordi langt det meste legetøj til dyr på markedet henvender sig til katte og hunde, mens der kun i mindre omfang er fundet legetøj til gnavere, fugle og fisk. For det andet fordi legetøj til gnavere, fugle og fisk ofte vil være anbragt i et bur/akvarium, hvorfor børn ikke umiddelbart kommer i kontakt med det.

Et andet kriterium for det udvalgte legetøj er, at det er vurderet at virke specielt appellerende til børn.

Der er ikke i udvælgelsen foretaget bevidst valg af produkter fremstillet af bestemte materialer eller fra bestemte importører, grossister eller detailbutikker.

I projektets første fase, der skulle undersøge hvilke produkter, der findes på det danske marked samt screene for materialesammensætningen af produkterne og vurdere mængden af produkter, der sælges, blev følgende anvendt:

- Internetsøgninger
- Kontakt til grossister

- Besøg hos dyrehandlere og supermarkeder
- Indkøb af produkter
- FTIR-analyser
- Chlor-identifikation (Beilsteins analyse)

I projektets anden fase er der lavet analyser, der er relevante for de fundne materialetyper under fase 1. Alle produkter er således ikke analyseret for det hele.

For produkter, der består af flere materialer, er der for nogle af disse lavet analyser på hvert af materialerne, mens der for hovedparten af produkterne kun er lavet analyse af den del, der er vurderet at være væsentligst.

Efter aftale med MST er der lavet analyser som angivet i tabel 1.1.

TABEL 1.1.

Emner	Analyse	Metode
PVC med phthalat	Phthalatbestemmelse	GC/MS
PVC	Screening, tungmetaller	XRF
PVC	Migration, tungmetaller	EN 71-3
Klar PVC	Tin indhold	XRF
Gule/orange/røde farver i latex, naturgummi etc.	Cr/Cd	XRF
Fyld i udstoppede dyr og pelsdyr	Materialetype	FTIR
Diverse	Materialetype	FTIR
Tekstiler og pels	Br (flamme hæmmer), screening	XRF
Br-holdige	Br (flamme hæmmer), kvant.	GC/MS + HPLC
Latex/gummi	Screening, organiske forbindelser	GC/MS - Headspace
Afhænger af screeningen	Kvantificering af organiske forbindelser	Afhænger af stoffer
Kraftigt farvede tekstiler	Azo-farver screening	prEN71-10/ EN ISO105 E04
Afsmittende tekstiler	Azo-farver	EN 14362-1 og -2:2003
Pelsdyr	Chromat (Cr VI)	DIN 53314
Tekstiler + fyld	Formaldehyd	EN ISO 14184-1
CH-elastomer	Karakterisering af lugt	evt GCMS headspace
Latex/gummi	Mercaptobenzothiazol, m.fl.	HPLC efter vandig extraction

Forkortelser for anvendte teknikker:

GC/MS: Gaschromatografi med massespektrometrisk detektor

XRF: Røntgenfluorescens

FTIR: Fouriertransform infrarødspektroskopi

HPLC: Højtryksvæskechromatografi

2 Kortlægning

2.1 Markedsundersøgelse

2.1.1 Internet

Internettet blev anvendt til screening af, hvilke typer produkter af dyrelegetøj, der sælges i Danmark. Dette blev gjort ved at besøge netbutikker, der sælger dyrelegetøj samt websider for dyrlæger og dyrehandlere. Der blev ikke fundet forskel i typen af dyrelegetøj, der sælges hos de forskellige forhandlere. Desuden er diverse søgemaskiner, bla. Krak og De Gule Sider, blevet anvendt til at søge adresser på grossister, producenter og forhandlere. Oplysninger fra Danmarks Statistik blev også søgt vha. Internettet.

2.1.2 Grossister

Der blev taget telefonisk kontakt til en række grossister, der efterfølgende fik tilsendt et spørgeskema. Der var en meget lille svarprocent på de udsendte spørgeskemaer, idet en del ikke blev besvaret og nogle blev besvaret med, at man ikke ønskede at deltage i undersøgelsen.

Det er derfor ikke muligt at få et overblik over, hvor meget legetøj til dyr, der importeres til Danmark. De grossister, der har besvaret spørgeskemaet, benytter sig af andre udenlandske grossister og har altså ikke direkte kontakt til producenterne.

Kontakt med grossisterne viste også, at nøjagtigt det samme produkt kan blive solgt under flere forskellige mærkenavne. Dette skyldes, at nogle grossister selv emballerer legetøjet med eget navn.

En enkelt grossist informerede om, at han stillede krav til leverandører af dyrelegetøj mht. indhold af skadelige stoffer. Grossisten oplyste, at han løbende får foretaget analyser af legetøjet og fremlagde analyserapporter for indhold af phthalater og tungmetaller.

2.1.3 Producenter

Der blev ikke fundet producenter af legetøj til dyr i Danmark. Langt den største del af legetøjet produceres i Kina. Hong Kong har også en produktion, og et enkelt af de mærker, der blev fundet på det danske marked, produceres i USA. For en række produkter var det ikke muligt at skaffe oplysninger om produktionssted.

2.1.4 Besøg hos forhandlere

Ved søgning på De Gule Sider på Internettet fandtes mere end 400 dyrehandlere.

Otte dyrehandlere og to supermarkeder blev besøgt. Typerne af legetøj, der sælges hos de forskellige forhandlere, adskiller sig ikke fra hinanden og er identiske med de typer, der blev fundet i netbutikker og hos dyrlæger, der har websider.

Produkterne, der kan købes i forretningerne, har meget ringe eller ingen information om materialerne. Materialer oplyst på enkelte produkter er latex, vinyl, gummi eller plys.

Andre informationer fundet på visse produkter, kan sammenfattes som følgende:

- Må ikke anvendes af børn
- Ikke giftigt
- Lad ikke dyret lege alene
- Går legetøjet i stykker skal det fjernes fra dyret
- Må ikke spises

På ca. halvdelen af de produkter, der havde vedhæftet information, fandtes denne information ikke på dansk. Legetøjet var markedsført til dyr, og derfor ikke omfattet af nogen specielle regler, og intet af det var CE-mærket, hvilket i givet fald kunne have antydnet, at det opfyldte kravene i legetøjsdirektivet.

2.1.5 Produkter på det danske marked

En meget stor del af de produkter, der findes på det danske marked, kan opdeles i følgende grupper:

- Pylslegetøj: Fås med og uden lyd. Legetøjet er udformet som diverse bamser i mange farver. Pylslegetøjet adskiller sig i udseende ikke fra pylslegetøj til børn.
- Pivedyr: Fås i enten latex eller vinyl. Pivedyrene er udformet som dyr eller mad f.eks. hotdogs. Pivedyr minder meget om legetøj til småbørn (0-3 år) samt badedyr og legemad, der også anvendes af større børn.
- Tennisbolde: Fås i flere forskellige størrelser og mange forskellige farver.
- Bolde: Fås i mange forskellige størrelser og materialer med og uden lyd. Boldene er farvestrålende. Boldene adskiller sig i udseende ikke fra bolde til børn.
- Aktivitetskugler: Bolde med hul hvori der kan kommes godbidder. Boldene er farvestrålende og adskiller sig i udseende ikke væsentligt fra bolde til børn.
- Mus: Der findes mus i mange forskellige materialer med og uden lyd og mekanisk bevægelse. Det vurderes, at musene vil have en tiltrækning på børn.
- Tov: Der findes en del tov i farvestrålende bomuld på markedet, men også tov i andre materialer. Tov forveksles ikke umiddelbart med legetøj til børn og forventes ikke at have stor tiltrækning på børn.
- Apportbukke: Fremstilles i træ, plast og stof. Apportbukke forveksles ikke umiddelbart med legetøj til børn og forventes ikke at have stor tiltrækning på børn.

2.1.6 Indkøb af produkter

Der blev indkøbt 50 forskellige stykker legetøj til hunde og katte. De blev indkøbt som 22 forskellige produktmærker, 3 produkter var ikke mærket. Produkterne blev indkøbt hos 6 forskellige forhandlere. Der blev ikke indkøbt produkter over Internettet, da der ikke blev fundet produkter på nettet, som ikke kunne købes i detail-handelen.

Prisen for det indkøbte legetøj lå mellem 10 og 100 kr. Gennemsnitsprisen var 28 kr.

Kriterierne for det udvalgte legetøj fremgår af afsnit 1.2.

Produkterne er anonymiserede i rapporten og oplyst i Tabel 2.1 med beskrivelse af, hvad "de ligner", og hvad de umiddelbart er lavet af. Endvidere er den information, der var angivet på emballagen/produktet vedr. materiale og brugsanvisninger/advarsler, angivet i Bilag A, Produktoplysninger.

TABEL 2.1.

FORCE nr.	Emne	Beskrivelse
Leg 1	Lyserød kanin, med piv	Blød plast / gummi Ca. 11 cm
Leg 2	Mand, med piv	Blød plast Ca. 13 cm
Leg 3	Flodhest	Stof Ca. 15 cm
Leg 4	Bred ring	Hård plast Ca. 5 cm bred Ca. 25 cm i diam.
Leg 5	Bold	Ligner kunstlæder Ca. 9 cm i diam.
Leg 6	Tov med knuder	Tov i farver Ca. 20 cm
Leg 7	Flute, med piv	Blød plast Ca. 40 cm
Leg 8	Mekanisk mus	Stof, øjne og næse af hård plast Ca. 10 cm
Leg 9	Tennisbold	Tennisbold, gul/orange Ca. 8 cm
Leg 10	Bold med bjælde	Sammensmeltede plastperler Ca. 6 cm
Leg 11	Bold med bløde pigge	Blød plast, lilla Ca. 4 cm
Leg 12	Gris	Blød plast Ca. 15 cm
Leg 13	Mus m. kugle og fjer	Blød + hård plast + pels Ca. 12 cm
Leg 14	Krokodille, med piv	Blød plast, grøn Ca. 15 cm
Leg 15	Får, med piv	Blød plast, fødder malet Ca. 20 cm
Leg 16	Dyrehoved med lange "arme" med reb	Stof + tov Hoved ca. 10 cm
Leg 17	Hul kugle med hul til foder	Hård plast Ca. 8 cm
Leg 18	Gris med plys bukser, med piv	Blød plast + stof Ca. 15 cm
Leg 19	Rejer af perler	Blød plast, øjne hård plast Ca. 5 cm
Leg 20	Brandhane med indvendig metalbjælde	Blød plast, rød Ca. 11 cm
Leg 21	Gummi kaktus, med piv	Blød plast Ca. 13 cm
Leg 22	Gummibold	Blød plast, blå Ca. 6 cm
Leg 23	Bold med rem	Blød bold, ligner kunst læder Ca. 13 cm
Leg 24	Skumgummi-bold	Blød bold Ca. 10 cm
Leg 25	Plastkugler med metalbjælder	Hård plast Ca. 4 cm
Leg 26	Sko, med piv	Blød plast Ca. 13 cm

FORCE nr.	Emne	Beskrivelse
Leg 27	Ko	Blød plast Ca. 14 cm
Leg 28	Pind med snor og mus	Pelsmus, Ca. 10 cm Pind, Ca. 0.5 m
Leg 29	Bold med hul til foder	Hård kugle Ca. 6 cm
Leg 30	Kat med reb	Blød plast Ca. 14 cm
Leg 31	Plys skildpadde med æg	Stof Ca. 30 cm
Leg 32	Plysmus	Stof Ca. 30 cm
Leg 33	Hund	Blød plast Ca. 20 cm
Leg 34	Bold af gummiringe	Gummi, mange farver Ca. 10 cm
Leg 35	2 små plys katte	Stof Ca. 5 cm
Leg 36	Plys/gummi telefon	Gummi forside Stof bagside Ca. 15 cm
Leg 37	Pigedukke	Stof Ca. 20 cm
Leg 38	Edderkop med snor	Blød plast/gummi Ca. 10 cm
Leg 39	Pelsmus	Pels Ca. 10 cm
Leg 40	Blød hund med hårdt midterstykke	Ca. 16 cm
Leg 41	Pindsvin, med piv	Blød plast Ca. 7 cm
Leg 42	"Knitrende" mus	Plaststrimler Ca. 8 cm
Leg 43	2 pelsmus	Pels Ca. 6 cm
Leg 44	Rotte, med piv	Blød plast Ca. 16 cm
Leg 45	Plys Pindsvin	Stof / plys Ca. 12 cm
Leg 46	Sort dæk	Blød gummi Ca. 16 cm
Leg 47	Apportpind	"Aflang tennisbold" Ca. 22 cm
Leg 48	"Bold med fire håndtag"	Blød plast Ca. 20 cm
Leg 49	Hul kugle med hul til foder	Hård plast Ca. 13 cm
Leg 50	Gummisnemand	Hård gummi Ca. 9 cm

3 Analyser

Da oplysningerne, der kunne indsamles om materialer anvendt til fremstilling af dyrelegetøj var meget sparsomme, blev der i projektets første fase lavet Beilsteins test og IR screening af de indkøbte produkter.

3.1 Beilsteins test

Beilsteins test er en hurtig metode til bestemmelse af halogener. Princippet i testen er, at flygtige kobbersalte vil farve en flamme grøn pga. kobberindholdet. Kobberhalider (F er undtaget) er flygtige, og kun i meget få andre tilfælde vil testen give positiv reaktion. Findes der halogener i plast, er plasten højst sandsynligt en PVC plast og vil typisk kunne være blødgjort med en phthalatblødgører.

3.1.1 Analysemetode

Der skal anvendes en mikrobrænder og en kraftig kobbertråd. Mikrobrænderen skal have fuldt luftindtag (næsten farveløs flamme). Kobbertråden udglødes, den varme tråd gnides på prøven, så noget af prøven smelter over på tråden. Tråden føres midt ind i flammens yderste zone. Hvis prøven antændes og brænder, lader man den brænde ud uden for flammen. Tråden føres atter ind i flammen og kort før glødning ses den grønne farve tydeligt, hvis prøven indeholder halogener.

3.2 FT-IR undersøgelser

3.2.1 Anvendt udstyr og teknik

FT-IR analyserne blev udført på et Nicolet Impact 400 FT-IR spektrometer.

Da der på mange prøver blev påvist silikoneolie, der sandsynligvis har været anvendt som slipmiddel, blev disse prøver afvasket med petroleumsether for at fjerne slipmiddelrester mv. inden den egentlige prøveforberedelse.

I første omgang blev der udelukkende lavet en screeningsanalyse til en vurdering af materialetypen. Hvor et legetøj bestod af mere end en type materiale, er det den del af legetøjet, der er vurderet som den største/væsentligste, der er analyseret.

Der blev anvendt forskellige teknikker afhængig af produktet. Flade, glatte materialer blev undersøgt ved hjælp af ATR teknik. Materialer, der ikke var glatte eller flade, blev undersøgt ved at gnubbe et siliciumcarbid sandpapir mod prøven og optage spektret ved DRIFT (diffus reflektans) med det rene sandpapir som reference. Tekstiler blev ligeledes undersøgt ved DRIFT teknik med KBr pulver som reference.

Såvel ATR som DRIFT er refleksionsteknikker og spektrene bliver lidt fortede i forhold til normale transmissionspektre.

Til identifikation af plasttyper blev fortrinsvis anvendt elektroniske referencebiblioteker (Hummel-Scholl eller Sadtler Know-it-all) kombineret med FORCE Technology's generelle erfaring.

Blødgørere, som phthalater, anvendes normalt i store mængder (30%) og vil umiddelbart kunne ses i spektrene. Ofte vil disse stoffer camouflere spektret af basispolymeren. Phthalat, der er til stede i få procent af en anden ester, vil normalt ikke kunne observeres. Andre additiver, der anvendes i 0,1 til få % vil normalt ikke blive opdaget ved screeningsanalysen, medmindre de har absorptioner i områder, hvor basispolymer og eventuelt blødgørere med sikkerhed ikke absorberer.

Fyldstoffer med karakteristiske spektre, f.eks. kridt, vil kunne påvises i niveauer på 10-30%, medens andre fyldstoffer oftest ikke kan identificeres med sikkerhed.

3.2.2 Resultater af Beilsteins test og IR analyser

De detaljerede resultater af Beilsteins test og FTIR-analyserne er angivet i Bilag B, Materialeanalyse.

Som det fremgår af Bilag B, Materialeanalyse er de indkøbte stykker legetøj til dyr fremstillet af en række forskellige materialetyper:

1. Blød og halvstiv plast : PVC med phthalat som blødgørere
2. Gummi (naturgummi, latex, polyisopren)
3. Tekstil (polyestre, acrylonitril, viscose/bomuld)
4. Rigtig pels
5. Hårde plasttyper (polypropylen, polystyren, EPDM)

I nedenstående tabel er produkterne opdelt efter materialetype:

TABEL 3.1.

Type	Polymertype	Prøver
Blød og halvstiv plast	PVC med phthalat	2, 5, 11, 13, 18, 19, 23, 30, 33, 36 forside, 41, 49
Elastomerer	CH-elastomer (dvs. latex, naturgummi, isopren)	1, 7, 12, 14, 15, 20, 21, 22, 24, 26, 27, 34, 38, 40 for- og bagdel, 44, 46, 48, 50
Tekstil	Polyester typer	3, 3 fyld, 9, 16, 16 fyld, 24, 24 fyld, 31, 31 fyld, 32, 35, 36 bagside, 42, 47, 48 fyld
	Viscose/bomuld	6, 37
	Copolymere med acrylonitril	8, 18 bukser, 31, 35, 45,
Pels	Rigtig pels	28, 39, 43
Hård og halvhard plast	Polypropylen	4
	Copolymer (ethylen: vinylacetat)	10
	Copolymer (vinylchlorid: vinylacetat)	17
	Polystyren	25
	Methacrylate	29
	PUR	40 midten

Det ses at ca. 25% af materialerne er af PVC, ca. 35% er af naturgummi/syntetisk gummi, ca. 30% er tekstil, hvortil kommer alt fyldet, der er brugt til udstopning. Endelig er ca. 10% en blanding af forskellige hårde plasttyper.

Der blev i forundersøgelsen ikke kigget efter (eller observeret) andre skadelige stoffer end phthalat, som f.eks. andre blødgørere, tungmetaller, farvestoffer, aminer, monomere, rester af opløsningsmidler etc. Dog blev der i nogle af

gummiprodukterne bemærket en indikation af et muligt indhold af mercaptobenzothiazol (MBT).

3.3 Oversigt over videre analyser for de enkelte produkttyper

Jf. prEN 71-9:2002, tabel 1 anbefales det, at polymer-materialer analyseres for monomerer, solventmigration og blødgørere, mens læderprodukter (inkl. pels) anbefales analyseret for farvestoffer og primære aromatiske aminer. Tekstil-materialer anbefales analyseret dels som læder dels for indhold af flammehæmmere.

Baseret på ovennævnte FTIR-screening og Beilsteins test samt prEN 71-9:2002 blev det i samråd med MST besluttet at udføre analyser for de enkelte prøver som angivet i Bilag C, Analyseoversigt.

3.3.1 PVC produkter

Tungmetaller

Alle PVC produkterne er screenet for indhold af tungmetaller vha. XRF, idet det på forhånd ikke er forventet, at de øvrige produkter vil vise for stort indhold af tungmetaller.

Migration af tungmetaller

Baseret på tungmetalscreeningen er de produkter, hvor indholdet af tungmetaller overstiger grænserne for migration, som angivet i DS/EN 71-3, tabel 1, testet for migration af tungmetaller iht. DS/EN 71-3.

Tin

De klare PVC produkter er screenet med XRF for indhold af tin, der typisk kan være tilsat klar PVC som stabilisator.

Phthalater

FTIR-analyserne af PVC prøverne viste alle tydeligt indhold af phthalater. PVC-prøverne er derfor også analyseret for kvalitativt og kvantitativt indhold af phthalater ved ekstraktion og efterfølgende analyse ved hjælp af GC-MS.

3.3.2 Gummi produkter

Organiske forbindelser

Produkterne af naturgummi/syntetisk gummi er alle screenet for flygtige organiske forbindelser ved GC-MS og headspace teknik.

Chrom og cadmium

Gummiprodukter med klare gule, orange eller røde farver er screenet med XRF for indhold af chrom eller cadmium. Disse to tungmetaller har været anvendt i netop disse farver.

Mercaptobenzothiazol (MBT)

Dette stof er typisk anvendt som accelerator i produktionen af naturgummi. En række udvalgte gummiprodukter er analyseret ved HPLC for afgivelse af MBT (migration til vand efter prEN71-10).

Lugt

Et enkelt produkt havde en karakteristisk lugt, som blev forsøgt bestemt dels ved GC-MS med headspace teknik dels ved "trænede" næser.

3.3.3 Tekstiler

Bromerede flammehæmmere

Alle tekstilerne er screenet for indhold af Br som indikation for indhold af bromerede flammehæmmere. Screeningen er lavet med XRF.

I prøver med højt Br-indhold er eventuelle flammehæmmere forsøgt identificeret og kvantificeret ved ekstraktion og GC-MS analyse.

Formaldehyd

Alle tekstilerne, inkl. fyld i bamses, er testet for indhold af formaldehyd efter DS/EN ISO 14184-1.

Azo-farvestoffer

I henhold til prEN71-10 annex A er kraftigt farvede tekstiler i første omgang screenet for afsmitning på forskellige tekstilmaterialer. De farver, hvor en afsmitning blev observeret, er yderligere analyseret efter EN ISO 14362 for indhold af azo-farve og/eller aromatiske aminer.

3.3.4 Pels

Chrom

Tre af prøverne er fremstillet af rigtig pels. Disse tre prøver er analyseret for indhold af tungmetaller med XRF og migration af tungmetaller iht. DS/EN 71-3. Endelig er de tre pelse analyseret kvantitativt for indhold af Cr(VI) ved en spektrofotometrisk metode, der anvendes til undersøgelse af læderprodukter til personlige værnemidler (DIN 53314).

3.3.5 Andre hårde og halv hårde plasttyper

Udover identifikation af materialtype er der kun lavet enkelte analyser inden for denne gruppe.

3.4 XRF-screening

3.4.1 Analysemetode

Til røntgenanalyserne (XRF) er anvendt et X-LAB 2000 instrument (Spectro). Til kvantificering af indholdet er anvendt programmet TURBO-QUANT. Ved denne teknik kan alle grundstoffer større end eller lig med nr. 11, Natrium, analyseres. Mindstemængden, der kan bestemmes, afhænger af matrix og grundstof, men er for visse grundstoffer <10 ppm.

Der blev ikke lavet en egentlig prøveforbehandling. Prøven er enten anbragt direkte i instrumentet, eller der er klippet/skåret et stykke ud på ca. 5cm x 5cm. Disse prøveemner er analyseret direkte i instrumentet.

Analysen er en overflade-analyse dvs., at der maksimalt analyseres i en dybde af ca. 100µm afhængig af materialet.

3.4.2 Resultat af XRF-screening

Resultaterne af XRF-screeningen fremgår af Bilag D, XRF-resultater. 35 produkter er screenet. På en enkelt prøve er der lavet to XRF-analyser. I Bilag D, XRF-resultater, er kravene til migration af tungmetaller iht. DS/EN 71-3 angivet, og alle prøver, hvor XRF-resultatet for et tungmetal overstiger kravet til migration, er fremhævet.

Tungmetaller

I nedenstående tabel 3.2 ses de i alt syv prøver ud af 35, hvor resultatet viser et tungmetalindhold, der er større end migrationskravene. Disse syv prøver er derfor videre-analyseret iht. DS/EN 71-3, se afsnit 3.5 Migration af tungmetaller.

I udvælgelsen af produkter er der taget hensyn til retningslinierne i DS/EN 71-3 vedr. tilpasning af det analytiske resultat. "Det tilpassede analytiske resultat" opnås ved at fratække det analytiske resultat en korrektion.

F.eks. er den analytiske korrektion 30% for Ba. Den fundne værdi for Ba på 1011 ppm for Leg 34 vil således korrigeret være væsentligt under kravet på 1000 ppm. Der er derfor ikke lavet migration på Leg 34.

TABEL 3.2 – Indhold af "EN 71-3 tungmetaller", ppm, ved XRF-analyse

Grundstof	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
EN 71-3 krav*	60	25	500	75	60	1000	60	90
Leg 5	7	8	0,5	-	10	36	-	222
Leg 18	128	-	-	94	-	249	-	537
Leg 23	648	17	0,3	4	10	379	-	2269
Leg 28	14370	-	0,7	-	-	-	-	10
Leg 33	68	-	0,6	-	1	-	0,5	271
Leg 39	202	0,7	0,5	-	-	-	-	14
Leg 43	470	0,6	0,6	0,4	-	-	-	24

*Maks. migration fra legetøjsmateriale i mg/kg

Tin

Organiske tinforbindelser anvendes ofte som stabilisatorer i specielt klar PVC. Ud af de to prøver af klar PVC, der blev analyseret for indhold af tin (Sn), viste den ene et stort indhold; se tabel 3.3.

TABEL 3.3 – Indhold af Sn, ppm

Prøve nr.	Sn
Leg 13	-
Leg 19	661

Der er ikke gjort forsøg på en nærmere identifikation af tin-forbindelsen.

Chrom/Cadmium

Chrom (Cr) og cadmium (Cd) har tidligere indgået i gule/røde/orange farver. 9 prøver, der alle er gule, røde eller orange, er screenet for indhold af Cr og/eller Cd, se tabel 3.4.

De fundne indhold af Cr og Cd er så lave, at de ikke indikerer, at der er brugt Cr- og Cd-holdige pigmenter i de analyserede prøver.

TABEL 3.4 - Indhold af Cr og Cd, i ppm

Prøve nr	Cr	Cd
Leg 1	11	-
Leg 12	16	-
Leg 20	21	-
Leg 21	-	-
Leg 24	4	0,5
Leg 26	5	-
Leg 27	5	-
Leg 34	-	2
Leg 48	-	-

Nikkel

Der er ikke noget krav i DS/EN 71-3 til indhold af Ni.

I nikkel-bekendtgørelsen stilles der krav både til maksimalt indhold samt til afgivelse af nikkel under bestemte betingelser. Sammenholdes de fundne værdier i de analyserede prøver, se tabel 3.5, med kravene i nikkel-bekendtgørelsen (p.t. under revision), hvor kravet til indhold af nikkel i f.eks. ørestikker er maksimalt 500 ppm ses, at de fundne indhold er væsentligt under.

TABEL 3.5 – Indhold af Ni, ppm

Prøve nr.	Ni
Leg 1	3
Leg 2	5
Leg 3	72
Leg 5	45
Leg 6	6
Leg 7	10
Leg 8	52
Leg 11	7
Leg 12	4
Leg 13	9
Leg 16	49
Leg 18	8
Leg 19	11
Leg 20	4
Leg 21	48
Leg 23	5
Leg 24	52
Leg 26	3
Leg 27	14
Leg 28	21
Leg 30	6
Leg 31.1	80
Leg 31.2	139
Leg 32	65
Leg 33	6
Leg 34	4
Leg 35	128
Leg 36	9
Leg 37	60
Leg 39	9
Leg 41	5
Leg 43	17
Leg 45	47
Leg 47	10
Leg 48	4
Leg 49	5

Flammehæmmere

Som det fremgår af Bilag D, XRF resultater, er der også fundet indhold af brom (Br) i tre produkter, se tabel 3.6. Et indhold af Br kan indikere indhold af bromeret flammehæmmer. Antimon (Sb) anvendes også som flammehæmmer, og bruges tillige sammen med bromerede flammehæmmere. Indholdet af Sb er derfor også angivet i tabel 3.6. Der er dog ikke noget, der

indikerer, at der er anvendt Sb i de analyserede prøver. Der er derfor lavet yderligere analyse til identifikation af indhold og type af flammehæmmer i de angivne produkter, se afsnit 3.10 for analyse for bromerede flammehæmmere.

TABEL 3.6 - Indhold af Br og Sb, i ppm

Prøve nr	Br	Sb
Leg 3	426	24
Leg 31.2	217	7
Leg 32	771	21

3.5 Migration af tungmetaller

3.5.1 Analysemetode

Den anvendte metode er DS/EN 71-3. Metoden simulerer kontakt med mavesyre, når et materiale er slugt. Opløselige stoffer ekstraheres fra prøven under betingelser, der simulerer, at prøven forbliver i kontakt med mavesyren i en periode efter, at det er slugt.

Prøveforberedelsen for alle prøverne fulgte DS/EN 71-3, 8.2. Dog fulgte prøveforberedelsen af de tre pelsmus DS/EN 71-3, 8.6.

Alle prøverne blev analyseret iht. DS/EN 71-3, 8.1.2, hvor det analytiske resultat angives som "Det tilpassede analytiske resultat", der opnås ved at fratække det analytiske resultat en korrektion. I Tabel 3.7 er resultater over grænsen i DS/EN71-3 vist før og efter korrektion.

3.5.2 Resultat af migrationsanalyse

I tabel 3.7 er såvel krav som resultater angivet.

TABEL 3.7 - Migration, ppm

Grundstof	Emne	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
<i>EN 71-3 krav*</i>		60	25	500	75	60	1000	60	90
Analytisk korrektion (i %)		30	60	60	30	60	30	50	30
Leg 5	Bold	<1	<5	<10	2	<10	77	<5	77
Leg 18	Gris med plys bukser, med piv	<1	<5	<10	1	<10	1	<5	<5
Leg 23	Bold med rem	<1	<5	<10	<1	<10	2	<5	<5
Leg 28	Pind med snor og mus	230	<5	<10	<1	<10	3	<5	<5
<i>Korrigeret</i>		161							
Leg 33	Hund	<1	<5	<10	<1	<10	<1	<5	<5
Leg 39	Pelsmus	349	<5	<10	<1	<10	<1	<5	<5
<i>Korrigeret</i>		244							
Leg 43	2 pelsmus	495	<5	<10	<1	<10	<1	<5	<5
<i>Korrigeret</i>		347							

*Maks. migration fra legetøjsmateriale i mg/kg.

Resultaterne for de tre pelsmus (Leg 28, Leg 39 og Leg 43) er ligeledes angivet som "tilpasset analytisk resultat", dvs. korrigeret med den angivne analytiske korrektion. Kun for disse tre prøver ses migration, der er større end det tilladte for legetøj til børn.

3.6 Cr(VI)

3.6.1 Analysemetode

Den anvendte metode er DIN 53314, der i modificeret udgave anvendes til bestemmelse af chromat i læder, der anvendes til personlige værnemidler. Princippet i metoden er, at prøven ekstraheres i en buffer med neutral pH og indholdet af Cr(VI) bestemmes herefter kolorimetrisk på et spektrofotometer.

3.6.2 Analyseresultater

De tre prøver af rigtig pels, Leg 28, Leg 39 og Leg 43, er analyseret. Der er ikke i nogen af prøverne fundet indhold af Cr(VI). Detektionsgrænsen for analysen er 3 mg Cr(VI)/kg.

Til garvning af læder anvendes Cr(III), og såfremt garvningsprocessen styres korrekt, dannes der ikke Cr(VI). (MST, kortlægning nr. 3, 2002 "Undersøgelse af indholdet af Cr(VI) og Cr(III) i lædervarer på det danske marked").

3.7 Phthalater i PVC

3.7.1 Analysemetode

50 mg af prøven afvejes i småstykker i 20 ml skruelågsglas. Prøverne ekstraheres med CH_2Cl_2 ved stuetemperatur natten over. Eventuelt opløst PVC fældes ud ved tilsætning af methanol. Prøven centrifugeres og ekstraktet analyseres ved gaschromatografi med massespektrometrisk detektor (GC-MS). Som intern standard er brugt butylhydroxy-toluen (BHT). Til GC-MS analyserne anvendes Varian Saturn 2000 iontrap system. Detektionsgrænsen er væsentlig under de fundne niveauer. Usikkerheden ved kvantifikationen er ca. 10% relativ.

3.7.2 Analyseresultater

Alle tretten PVC-holdige produkter er analyseret. Indholdet af phthalat varierer mellem 11 og 54 vægt-%. I tabel 3.8 er de fundne indhold af phthalater angivet. Resultaterne er sorteret efter indhold af diisononyl phthalat (DINP) hhv. diethylhexyl phthalat (DEHP). Det skal bemærkes, at DINP er en isomerblanding med mange komponenter.

TABEL 3.8 - Phthalatindhold i vægt-%

Prøve	%DEHP	%DINP
Leg 7	0	14,8
Leg 36	0	20,3
Leg 33	0	21,0
Leg 18	0	21,3
Leg 11	0	27,0
Leg 13	0	28,5
Leg 30	0	30,6
Leg 49	0	50,4
Leg 2	0	54,0
Leg 5	11,1	6,9
Leg 23	12,3	0,0
Leg 19	21,9	0,0
Leg 41	39	0,0

Der er udover hovedkomponenten (DEHP eller DINP) også fundet små indhold (< 1%) af forbindelser som methyl-(2-ethylhexyl)-phthalat i mange af prøverne. Denne mængde er ikke forsøgt kvantificeret. I flere af prøverne blev der fundet meget små mængder af nonylphenol. Indholdet er ikke kvantificeret.

Nonylphenol anvendes bl.a. i fremstillingen af antioxidanter til gummi og plast, overfladeaktive stoffer og i blødgøringsmidler til PVC.

3.8 Screening for organiske forbindelser

3.8.1 Analysemetode

Ca. 0.5 g af prøven klippes i små stykker. Prøverne anbringes i en lukket prøveflaske. Prøverne analyseres ved GC-MS ved brug af headspace teknikken. Prøverne varmes op ved 50°C i ti minutter og rystes med jævne mellemrum. Herefter injiceres 1000 µl af luften over prøven (headspace) på GC'en. Til GC-MS analyserne anvendes Varian Saturn 2000 ion-trap GC-MS system. Ved headspace teknikken observeres kun stoffer med et vist damptryk. Detektionsgrænsen er ca. 10 µg/g for BHT, men er stofafhængig.

3.8.2 Analyseresultater

De 20 identificerede elastomer-produkter er analyseret. Se resultater i Bilag E, Screening af organiske forbindelser.

De eneste organiske forbindelser, der er fundet i større mængder i denne analyse er BHT (butyleret hydroxytoluen) samt alifatiske kulbrinter med tetradecan i størst mængde.

Derudover er der påvist N-butyl benzensulfonamid og cyclohexanon i flere prøver og en enkelt ikke nærmere identificeret amin-forbindelse i en enkelt prøve.

3.9 Kvantitativ organisk analyse

3.9.1 Analysemetode

Da der kun blev fundet målbare mængder af BHT (butyl hydroxytoluen) og tetradecan i prøverne, blev det valgt at kvantificere ved hjælp af headspace teknikken.

3.9.2 Analyseresultater

Indhold af BHT i udvalgte prøver, jf. 3.8.2, bestemt ved headspace teknik. Usikkerheden ved metoden er 50% relativ.

Detektionsgrænsen er 0,005 µg/g.

TABEL 3.9

Prøve	µg BHT/g
Leg 1	0,2
Leg 14	0,1
Leg 15	0,1
Leg 20	0,1
Leg 27	0,8
Leg 34	0,6
Leg 38	1,1
Leg 40	0,4

Leg 48	0,1
--------	-----

Indhold af tetradecan i udvalgte prøver bestemt ved headspaceteknik.

TABEL 3.10

Prøve	mg C14/g
Leg 7	1,5
Leg 48	0,01

3.10 Bromerede flammehæmmere

3.10.1 Analysemetode

GC-MS

0,5 g prøve ekstraheres i 9 ml dichlormethan og står på ultralyd i 30 min. 2,4,6-tribrom-anisol (TBA), 100 µg/prøve er brugt som intern standard. Ekstrakterne er analyseret på Varian Saturn 2000 GC-MS system.

HPLC, decabromdiphenylether

Waters HPLC system med UV detektor ved 220 og 240 nm. RP-C18 kolonne med 100% methanol eluent 1 ml/min.

0,5 – 0,6 g prøve er ekstraheret med 9 ml dichlormethan i ultralyd i 30 min. Ekstraktet er filtreret og injiceret uden yderligere behandling.

3.10.2 Analyseresultater

GC-MS

Som nævnt under XRF-analyserne, blev der fundet indhold af Br i tre prøver: Leg 3, Leg 31.2, og Leg 32. Derfor er disse prøver analyseret videre efter ovenstående GC-MS metode.

Det er ikke med denne teknik lykkedes at identificere eller kvantificere eventuelle flammehæmmere i de tre prøver.

En hyppigt brugt flammehæmmer, decabromdiphenylether, kunne ikke observeres i dette system og er derfor analyseret i en HPLC metode.

HPLC, decabromdiphenylether

Detektionsgrænsen ved den anvendte metode (uden opkoncentrering) er 0,25 µg/ml, svarende til 4 µg/g tekstil eller 4% af det forventede indhold i prøve 31. Prøve 31 havde det mindste indhold af brom ved XRF undersøgelsen. Decabromdiphenylether blev ikke detekteret med denne metode i nogen af de tre prøver.

3.11 Mercaptobenzothiazol (MBT)

3.11.1 Analysemetode

Ud fra FTIR-spektrene viste ni af gummiprodukterne indikation af muligt indhold af mercaptobenzothiazol (MBT). Det blev valgt at følge migrationsproceduren i EN 71-10, §6 efterfulgt af en HPLC analyse af ekstraktet.

Stykker af produkterne med ca. 10 cm² overflade blev rystet med 25 ml destilleret vand i mindst 1 time. Den filtrerede migrationsvæske blev derpå analyseret ved HPLC på en RP18 kolonne med UV detektion ved 320 nm

(“Microbial and photolytic degradation of benzothiazoles in water and wastewater”, Dissertation von M.Sc. Hafida Kirouani-Harani, Fakultät III der Technischen Universität Berlin, 2003).

Der anvendtes ekstern standard.

3.11.2 Analyseresultater

Resultaterne for de ni testede gummiprodukter er angivet i nedenstående tabel 3.11.

Der er ret stor usikkerhed på det faktiske overfladeareal på grund af prøvernes facon. Det er tilstræbt at have 10 cm², men enkelte kom op på ca. 25 cm² (i udregningerne er der taget højde for arealerne).

Usikkerheden på målingen er omkring 6 µg/prøve.

TABEL 3.11 - MBT-afgivelse

Prøve	µg MBT / cm ²
Leg 7	i.d.
Leg 21	1,8
Leg 26	i.d.
Leg 27	i.d.
Leg 34	0,6
Leg 40	2,1
Leg 46	5,9
Leg 48	i.d.
Leg 50	0,5

i.d. = ikke detekteret

Det ses, at fem af prøverne afgiver tydelige mængder af MBT.

3.12 Screening for azo-farvestoffer

3.12.1 Analysemetode

Afsmitningstest iht. prEN 71-10:2002, Annex A (let modificeret EN ISO 105 E04).

Prøvematerialet i stykker på ca. 5 cm x 15 cm analyseres for afsmitning ved påvirkning af sur og basisk kunstig sved. Prøverne testes for afsmitning ved 37°C på syv forskellige tekstiler ved kontakt, medens de er neddyppet i de to slags ”sved”.

Graden af afsmitning vurderes på en skala fra 1 – 5, hvor 5 betyder ”ingen afsmitning”.

3.12.2 Analyseresultater

Se Bilag F, Screening for azo-farvestoffer.

Syv prøver/delprøver med klare farver blev udvalgt til analyse for azo-farvestoffer. Ud af syv analyserede prøver viste de tre prøver klasse 4 for enkelte betingelser, mens resten af prøverne viste klasse 4-5 eller 5. Analysen afslører ikke, hvorvidt der er tale om azo-farvestoffer, men udelukkende om farverne smitter af.

Til videre analyse for indhold af azo-farvestoffer er udvalgt de tre prøver, der har fået klassificeret et eller flere 4-taller: Leg 16 gul, Leg 16 grøn og Leg 31 grøn.

3.13 Azo-farvestoffer

3.13.1 Analysemetode

Analyserne er udført iht. SS-EN 14362-1:2003 (uden ekstraktion af fibre) eller SS-EN 14362-2:2003 (ved ekstraktion af fibre).

Leg 31 grøn er testet iht. SS-EN 14362-1:2003, mens Leg 16 gul og Leg 16 grøn er testet iht. SS-EN 14362-2:2003.

Princippet i metoden er, at evt. azo-farvestoffer reduceres til aromatiske aminer med en citrate-buffer, pH 6.00 og natrium dithionite.

Detektionen af aromatiske aminer sker med GC-MS, og kvantificering sker ved brug af intern standard og kalibreringsopløsninger af aminer.

Prøvemængde: 1.0 g pr. prøve

Detektionsgrænse pr. amin: 20 mg/kg

Leg 31 grøn indeholdt to kulører, en grøn og en beige. De to kulører blev analyseret sammen som en prøve.

3.13.2 Analyseresultater

I ingen af de analyserede farveprøver kunne der detekteres spor af aromatiske aminer. Dermed indeholdt de tre prøver heller ikke azo-farver.

3.14 Formaldehyd analyse

3.14.1 Analysemetode

Formaldehydbestemmelsen i tekstiler er udført iht. EN/ISO 14184-1:1998.

Princippet i analysen er, at evt. indhold af formaldehyd ekstraheres fra tekstilprøven med vand ved 40°C. Mængden af formaldehyd bestemmes spektrofotometrisk efter reaktion med acetylacetone til dannelse af en gul farve. Der kalibreres på en kalibreringsrække af referenceopløsninger af formaldehyd i vand.

Detektionsgrænsen er 5 mg/kg. Usikkerheden i dette niveau er ligeledes 5 mg/kg.

3.14.2 Analyseresultater

Af resultaterne i tabel 3.12 ses, at det kun er prøve 3, 6 og 8 der har spor af formaldehyd.

TABEL 3.12

Prøvenr.	µg/g
3	10
3 fyld	< det. grænse
6	8
8	6
9	< det. grænse
16	< det. grænse
16 fyld	< det. grænse
18	< det. grænse
24 sort	< det. grænse

24 fyld	< det. grænse
31	< det. grænse
31æg	< det. grænse
31 fyld	< det. grænse
32	< det. grænse
35	< det. grænse
36	< det. grænse
37	< det. grænse
45	< det. grænse
47	< det. grænse

3.15 Lugt

3.15.1 Analysemetode

Ca. 0,5 g af prøven klippes i små stykker. Prøverne anbringes i en lukket prøveflaske.

Prøverne analyseres ved GS-MS ved brug af headspace teknikken. Prøverne varmes op ved 50°C i ti minutter, og rystes med jævne mellemrum. Herefter injiceres 1000 µl af luften over prøven (headspace) på GC'en. Til GC-MS analyserne anvendes Varian Saturn 2000 ion-trap GC/MS system. Ved headspace teknikken observeres kun stoffer med en vist damptryk.

Som supplement til ovenstående metode, er også "trænede næser" anvendt til bestemmelse/karakterisering af lugten.

3.15.2 Analyseresultater

En enkelt prøve, Leg 34, havde en meget gennemtrængende og karakteristisk lugt.

GC-MS

Der blev fundet spormængder af cyclohexanon, en C-14 kulbrinte samt en ikke identificeret amin.

"Næse"-metoden

Lugten blev karakteriseret som en blanding af lakridskonfekt, karamel, og specielt vanille.

Ved en forespørgsel til en gummi-producent blev det oplyst, at der bruges vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd) som duftstof i gummi.

Der kunne ikke findes spor af vanillin ved GC-MS analysen, hvilket dog ikke udelukker, at lugten i legetøjet stammer fra tilsat vanillin.

Der er på Internettet og i litteraturen fundet forskellige værdier for lugtgrænsen for vanillin. Lugtgrænsen for vanillin i luft er oplyst at være $1,1 \times 10^{-8}$ ppb (<http://cira.ornl.gov/documents/vanillin.pdf>) eller $2 \cdot 10^{-7}$ mg/m³ (Am.Ind.Hyg.Assoc., March 1986).

I Tabel 3.13 er der lavet en kort sammenfatning af de samlede analyseresultater.

TABEL 3.13 – Resultatsammenfatning

Emner	Analyse	Resultat
PVC med phthalat	Phthalatbestemmelse	Der blev fundet phthalat i alle PVC produkter. Indholdet varierede mellem 11 og 54%
PVC	Screening, tungmetaller	7 ud af 35 prøver viste et indhold af tungmetaller, der er højere end migrationskravene
PVC	Migration, tungmetaller	3 pelsdyr havde migration, der var større end migrationskravene.
Klar PVC	Tinindhold	I 1 ud af 2 prøver blev der fundet et højt indhold af Sn
Gule/orange/røde farver i latex, naturgummi etc.	Cr/Cd	Der er ikke påvist Cr/Cd holdige pigmenter i nogen af prøverne
Tekstiler og pels	Br (flammehæmmer), screening	Der blev fundet Br i 3 prøver
Br-holdige	Br (flammehæmmer), kvant.	Der blev ikke fundet bromerede flammehæmmere i nogen af prøverne
Latex/gummi	Screening, organiske forbindelser	Der blev fundet BHT i 9 produkter samt alifatiske kulbrinter i 2 produkter
Kraftigt farvede tekstiler	Azo-farver	Der blev ikke fundet azo-farvestoffer i nogen af de kraftigt farvede produkter
Pelsdyr	Chromat (Cr VI)	Alle tre pelsdyr indeholdt store mængder Cr(III), men ikke noget Cr(VI)
Tekstiler + fyld	Formaldehyd	I 3 ud af 19 prøver blev der fundet små mængder formaldehyd
CH-elastomer	Karakterisering af lugt	En kraftig lugt kunne ikke identificeres med sikkerhed, men formodes at skyldes vanillin som det karakteristiske
Latex/gummi	Mercaptobenzothiazol m.fl.	I 5 prøver blev der påvist migration til vand af MBT

4 Referencer

Danmarks Statistik: www.dst.dk

DS/EN 71-3:1995 Legetøj. Sikkerhedskrav. Del 3: Migration af særlige stoffer

prEN 71-9:2002 Safety of Toys – Part 9: Organic Chemical Compounds - Requirements.

prEN 71-10:2002 Safety of Toys – Part 10: Organic Chemical Compounds – Sample Preparation and Extraction.

prEN 71-11:2003 Safety of Toys – Part 11: Organic Chemical Compounds – Methods of Analysis.

PVC Informationsrådet, www.pvc.dk

1 Produktoplysninger

FORCE nr.	Emne	Beskrivelse	Materiale som oplyst på emnerne	Information på produktet
Leg 1	Lyserød kanin, med piv	Blød plast / gummi Ca. 11 cm	Latex	Anskaf altid legetøj der passer til hundes størrelse. Hunden bør altid være under opsyn ved leg med legetøj. (DK)
Leg 2	Mand, med piv	Blød plast Ca. 13 cm	Vinyl	Anskaf altid legetøj der passer til hundes størrelse. Hunden bør altid være under opsyn ved leg med legetøj. (DK)
Leg 3	Flodhest	Stof Ca. 15 cm	-	Anskaf altid legetøj der passer til hundes størrelse. Hunden bør altid være under opsyn ved leg med legetøj. (DK)
Leg 4	Bred ring	Hård plast Ca. 5 cm bred Ca. 25 cm i diam.	-	Anskaf altid legetøj der passer til hundes størrelse. Hunden bør altid være under opsyn ved leg med legetøj. (DK)
Leg 5	Bold	Ligner kunstlæder Ca. 9 cm i diam.	-	Anskaf altid legetøj der passer til hundes størrelse. Hunden bør altid være under opsyn ved leg med legetøj. (DK)
Leg 6	Tov med knuder	Tov i farver Ca. 20 cm	-	Anskaf altid legetøj der passer til hundes størrelse. Hunden bør altid være under opsyn ved leg med legetøj. (DK)
Leg 7	Flute, med piv	Blød plast Ca. 40 cm	-	Lad ikke dyret lege alene
Leg 8	Mekanisk mus	Stof, øjne og næse af hård plast Ca. 10 cm	-	Legetøj til kat (DK)
Leg 9	Tennisbold	Tennisbold, gul/orange Ca. 8 cm	-	
Leg 10	Bold med bjælde	Sammensmeltede plastperler Ca. 6 cm	-	
Leg 11	Bold med bløde pigge	Blød plast, lilla Ca. 4 cm	-	
Leg 12	Gris	Blød plast Ca. 15 cm	-	Lad ikke dyret lege alene. Går legetøjet i stykker skal det fjernes fra dyret. Dette legetøj skal ikke bruges af børn.
Leg 13	Mus m. kugle og fjer	Blød + hård plast + pels Ca. 12 cm	-	

FORCE nr.	Emne	Beskrivelse	Materiale som oplyst på emnerne	Information på produktet
Leg 14	Krokodille, med piv	Blød plast, grøn Ca. 15 cm	-	Ikke giftig. Lad ikke dyret lege alene. Går legetøjet i stykker skal det fjernes fra dyret. Dette legetøj skal ikke bruges af børn.
Leg 15	Får, med piv	Blød plast, fødder malet Ca. 20 cm	Latex	Lad ikke dyret lege alene
Leg 16	Dyrehoved med lange "arme" med reb	Stof + tov Hoved ca. 10 cm	-	
Leg 17	Hul kugle med hul til foder	Hård plast Ca. 8 cm	-	Dyr må ikke lege med legetøjet hvis der er ødelagt eller skadet.
Leg 18	Gris med plys bukser, med piv	Blød plast + stof Ca. 15 cm	Vinyl+Plys	
Leg 19	Rejer af perler	Blød plast, øjne hård plast Ca. 5 cm	Latex	
Leg 20	Brandhane med indvendig metalbjælde	Blød plast, rød Ca. 11 cm	Gummi	Giftfri. Gummi er ikke fordøjeligt, skal fjernes fra hunden hvis det bides i stykker. (DK)
Leg 21	Gummi kaktus, med piv	Blød plast Ca. 13 cm	-	Giftfri. Latex er ikke fordøjeligt, skal fjernes fra hunden hvis det bides i stykker. (DK)
Leg 22	Gummibold	Blød plast, blå Ca. 6 cm	-	Hundelegetøj. Lad ikke dyret lege alene. Må ikke spises
Leg 23	Bold med rem	Blød bold, ligner kunst læder Ca. 13 cm	-	Hundelegetøj. Lad ikke dyret lege alene. Må ikke spises
Leg 24	Skumgummi-bold	Blød bold Ca. 10 cm	-	
Leg 25	Plastkugler med metalbjælde	Hård plast Ca. 4 cm	-	Lyser i mørke. Lad ikke dyret lege alene. Må ikke spises
Leg 26	Sko, med piv	Blød plast Ca. 13 cm	-	Til hvalpe. Lad ikke dyret lege alene. Må ikke spises
Leg 27	Ko	Blød plast Ca. 14 cm	Latex	Vær opmærksom på at legetøjet ikke bides i stykker og sluges. Dette er ikke legetøj til børn
Leg 28	Pind med snor og mus	Pelsmus, Ca. 10 cm Pind, Ca. 0.5 m	-	Vær opmærksom på at legetøjet ikke bides i stykker og sluges. Dette er ikke legetøj til børn
Leg 29	Bold med hul til foder	Hård kugle Ca. 6 cm	-	
Leg 30	Kat med reb	Blød plast Ca. 14 cm	-	
Leg 31	Plys skildpadde med æg	Stof Ca. 30 cm	Plys	
Leg 32	Plysmus	Stof Ca. 30 cm	-	Vær opmærksom på at legetøjet ikke bides i stykker og sluges. Dette er ikke legetøj til børn
Leg 33	Hund	Blød plast Ca. 20 cm	-	Leg med legetøj skal altid gøres under overvågning. Udskift når slidt eller ødelagt.
Leg 34	Bold af gummiringe	Gummi, mange farver Ca. 10 cm	-	Går legetøjet i stykker skal det fjernes. Overvågning anbefales

FORCE nr.	Emne	Beskrivelse	Materiale som oplyst på emnerne	Information på produktet
Leg 35	2 små plys katte	Stof Ca. 5 cm	-	Leg med legetøj skal altid gøres under overvågning. Stop leg når legetøjet er ødelagt.
Leg 36	Plys/gummi telefon	Gummi forside Stof bagside Ca. 15 cm	-	Gift fri. Lad ikke dyret lege alene. Går legetøjet i stykker skal det fjernes fra dyret. Dette legetøj skal ikke bruges af børn.
Leg 37	Pigedukke	Stof Ca. 20 cm	Fiberfil, Cotton/Poly	
Leg 38	Edderkop med snor	Blød plast/gummi Ca. 10 cm	Latex	
Leg 39	Pel smus	Pels Ca. 10 cm	-	
Leg 40	Blød hund med hårdt midterstykke	Ca. 16 cm	Latex	Ikke giftig
Leg 41	Pindsvin, med piv	Blød plast Ca. 7 cm	Vinyl	
Leg 42	"Knitrende" mus	Plaststrimler Ca. 8 cm	-	Må ikke spises. Lad ikke dyret lege alene. Udskift når slidt eller ødelagt
Leg 43	2 pel smus	Pels Ca. 6 cm	-	
Leg 44	Rotte, med piv	Blød plast Ca. 16 cm	Latex	
Leg 45	Plys Pindsvin	Stof / plys Ca. 12 cm	Plys	Defekt legetøj skal bortkastes (DK)
Leg 46	Sort dæk	Blød gummi Ca. 16 cm	Gummi	
Leg 47	Apportpind	"Aflang tennisbold" Ca. 22 cm	-	
Leg 48	"Bold med fire håndtag"	Blød plast Ca. 20 cm	Latex	
Leg 49	Hul kugle med hul til foder	Hård plast Ca. 13 cm	-	Leg med legetøj skal altid gøres under overvågning
Leg 50	Gummisnemand	Hård gummi Ca. 9 cm	Naturgummi	Overvåg brug af legetøj.

1 FTIR / Beilstein

Resultater af FTIR analyser og Beilsteins test

FORCE nr.	Produkt navn, som angivet på produktet/emballagen	Beilsteins test	Materiale bestemt ved IR
Leg 1	Lyserød kanin, med piv	neg	Polyisopren, med kridt og andet fyldstof
Leg 2	Mand, med piv	pos	Phthalat + evt. PVC
Leg 3	Flodhest	it	Polyester (muligvis PETP (polyethylenterephthalat))
Leg 3, fyld		It	Polyethyleneterephthalat-type
Leg 4	Bred ring	neg	Polypropylen
Leg 5	Bold	pos	o-phthalsyreester + evt. PVC
Leg 6	Tov med knuder	it	Viscose, bomuld
Leg 7	Flute, med piv	pos	Polyisoprene + o-phthalsyreester
Leg 8	Mekanisk mus	neg	Poly (acrylonitril : methyl acrylat)
Leg 9	Tennisbold	neg	Stof : Butyleneterephthalatester-type Bold : CH-elastomer med kridt
Leg 10	Bold med kuglebøjle	it	Copolymer Poly (ethylen:vinylacetat)
Leg 11	Bold med bløde pigge	pos	o-phthalsyreester (+ PVC)
Leg 12	Gris	neg	CH-elastomer (EPDM, ethylenpropylenedienemodifier), med kridt
Leg 13	Mus m. kugle og fjer	pos	Blød og hård del : PVC + phthalate
Leg 14	Krokodille, med piv	neg	Polyisopren, meget kridt
Leg 15	Får, med piv	neg	Polyisopren, med kridt
Leg 16	Dyrehoved med lange "arme" med reb	it	Polyester (muligvis PETP (polyethylenterephthalat))
Leg 16, fyld		It	Polyethyleneterephthalat-type
Leg 17	Hul kugle med hul til foder	pos	Copolymer med vinylchlorid og vinylacetat
Leg 18	Gris med plysbukser, med piv	pos	Plast : phthalat + PVC
Leg 18, bukser		it	Copolymer (acrylonitril : vinylacetat) - type
Leg 19	Rejer af perler	pos	Phthalat + PVC
Leg 20	Brandhane med indvendig metalbøjle	neg	Polyisopren fyldt med kridt
Leg 21	Gummikaktus, med piv	neg	CH-elastomer (polyisopren-type), med kridt
Leg 22	Gummibold	neg	CH-elastomer (EPDM-type), med kridt og silikat
Leg 23	Bold med rem	pos	Phthalat (+ PVC)
Leg 24	Skumgummi-bold	neg	Polyester + CH-elastomer
Leg 24, fyld		It	Polyethyleneterephthalat-type
Leg 25	Plast kugler med metalbøjler	neg	Polystyren
Leg 26	Sko, med piv	neg	Polyisopren med Zn-diethyldithiocarbamat
Leg 27	Ko	neg	CH-elastomer
Leg 28	Pind med snor og mus	neg	Rigtig pels
Leg 28, plastkrop		It	Polyethylen, med uorg. fyldstof
Leg 29	Bold med hul til foder	neg	Methacrylat-type
Leg 30	Kat med reb	Håndtag pos, Kat pos	o-phthalsyreester (+ PVC)

FORCE nr.	Produkt navn, som angivet på produktet/emballagen	Beilsteins test	Materiale bestemt ved IR
Leg 31	Plys skildpadde med æg	it	Grønt stof : Acrylonitril + PVA ; Æg : Butyleneterephthalatester-type
Leg 31, fyld		It	Polyethyleneterephthalat-type
Leg 32	Plysmus	it	Butyleneterephthalatester-type
Leg 33	Hund	pos	o-phthalsyreester (+ PVC)
Leg 34	Bold af gummiringe	neg	CH-elastomer (polyisopren-type), med kridt og silikat
Leg 35	2 små plys katte	it	Hvidt stof : Butyleneterephthalatester-type; Sort stof : Acrylonitril + vinylacetat-type
Leg 36, forside	Plys/gummi telefon	pos	Sort : o-phthalsyreester (+ PVC), Hvid : o-phthalsyreester (+ PVC)
Leg 36, bagside		it	Polyethyleneterephthalat-type
Leg 37	Pigedukke	neg	
Leg 38	Edderkop med snor	neg	CH-elastomer, med kridt
Leg 39	Pelsmus	it	Rigtig pels
Leg 39 plastkrop		It	Polyethylen, med uorg. fyldstof
Leg 40	Blød hund med hårdt midterstykke	neg	Midt : PUR ; Hoved og hale : CH-elastomer med kridt + silikat
Leg 41	Pindsvin, med piv	pos	Phthalat + PVC
Leg 42	"Knitrende" mus	it	Polyethyleneterephthalat-type
Leg 43	2 pelsmus	it	Rigtig pels
Leg 43, fyld		It	Polyethyleneterephthalat-type
Leg 44	Rotte, med piv	neg	CH-elastomer med kridt
Leg 45	Plys Pindsvin	it	Sort pels : Acrylonitril + vinylacetat - type Brun pels : Ditto
Leg 46	Sort dæk	neg	CH-elastomer
Leg 47	Apportpind	it	Stof : Butyleneterephthalatester-type Kerne : CH-elastomer + kridt
Leg 48	"Bold med fire håndtag"	neg	Latex med kridt
Leg 49	Hul kugle med hul til foder	pos	o-phthalsyreester + evt. PVC
Leg 50	Gummisnemand	neg	CH-elastomer

Beilsteinstest : pos = positiv, neg = negativ, it = ikke testet.

Polyisopren = naturgummi

Prøverne af polyisopren og PVC er vasket med petroleumsether før IR-undersøgelse, da disse prøver havde siliconeolie på overfladen (formentlig slipmidler fra støbning)

1 Analyseoversigt

Analyse	Emner	Metode	Prøver
Phthalatbestemmelse	PVC med phthalat	GC/MS	2, 5, 7, 11, 13, 18, 19, 23, 30, 33, 36, 41, 49
Screening, tungmetaller	PVC	XRF	2, 5, 7, 11, 13, 18, 19, 23, 30, 33, 36, 41, 49
Migration, tungmetaller	PVC	EN 71-3	Antal og emner afhænger af resultatet af screeningen
Tin indhold	Klar PVC	XRF	13, 19
Cr/Cd	Gule/orange/røde farver i latex, naturgummi etc.	XRF	1, 12, 20, 21, 24, 26, 27, 34, 48
Br (flammehæmmer)	Tekstiler og pels	XRF	3, 6, 8, 9, 16, 18, 24, 2 * 31 (skildpadde + æg), 32, 35, 36, 37, 45, 47
Chromat (Cr VI)	Pelsdyr	(EN420)	28, 39, 43
Screening, organiske forbindelser	CH-elastomerer	GC/MS - Headspace	1, 4, 7, 12, 14, 15, 20, 21, 22, 24, 26, 27, 34, 38, 40, 44, 46, 48, 50
Kvantificering af organiske forbindelser	Afhænger af screeningen	Afhænger af stoffer	Afhænger af screeningen. Anslået ca. 10 stk
Azo-farver screening	Kraftigt farvede tekstiler	(afsmitning) EN ISO 105-E04	3, 3 x 16, 31, 32
Azo-farver	Kraftigt farvede tekstiler	EN 14362-1 og -2:2003	Afhænger af screeningen.
Formaldehyd	Tekstiler + fyld	EN ISO 14184-1	3, 6, 8, 9, 16, 18, 24, 2 * 31 (skildpadde + æg), 32, 35, 36, 37, 45, 47 + fyld : 3, 16, 24, 31
Karakterisering af lugt	CH-elastomer	evt GCMS headspace	34
Mercaptobenzothiazol, m.fl.	Latex/gummi	HPLC efter vandig extraction	7, 21, 26, 27, 34, 40, 46, 48, 50

1 XRF-resultater, ppm

Grundstof	Cr	Ni	As	Se	Br	Sr	Cd	Sn	Sb	I	Ba	Hg	Pb
EN 71-3 krav	60		25	500			75		60		1000	60	90
Leg 1	11	3				42				4			2
Leg 2		5			1	1							1
Leg 3		72			426				24				13
Leg 5	7	45	8	0,5	17	28		1	10		36		222
Leg 6	4	6			15	5		4	21	20	56		1
Leg 7	10	10			0,4	38						0,3	0,9
Leg 8		52		0,2	3	2			17				2
Leg 11		7	0,3		1	33		1					1
Leg 12	16	4		0,4	1	42							2
Leg 13	18	9			2	3							1
Leg 16		49			2	1			47				2
Leg 18	128	8			1	7	94	3			249		537
Leg 19	10	11			1	1	2	661					2
Leg 20	21	4				133				3		1	12
Leg 21		48			1	109					118		4
Leg 23	648	5	17	0,3	2	43	4	4	10		379		2269
Leg 24	4	52		0,5	4	5	0,5		27		35		2
Leg 26	5	3				54			5,4		108		1
Leg 27	5	14				41							2
Leg 28	14370	21		0,7	6	26							10
Leg 30	12	6			0,4	3			0,4				14
Leg 31.1	11	80			4	1	1		10				3
Leg 31.2	13	139			217	1	0,5		7				3
Leg 32		65			771	1	0,4		21				2
Leg 33	68	6		0,6	1	3			1			0,5	271
Leg 34		4			4	47	2				1011	0,5	2
Leg 35		128			0,7	2							1
Leg 36		9			9	3					17		2
Leg 37	6	60			4	3	0,4		27				3
Leg 39	202	9	0,7	0,5	11	48							14
Leg 41	8	5		0,3	0,8	2			0,6				3
Leg 43	470	17	0,6	0,6	9	13	0,4						24
Leg 45		47		0,4	3	2	0,3		5				2
Leg 47	7	10			11	128	1		14		721		24
Leg 48		4			0,3	173							3
Leg 49	12	5			0,7	2							2

Fremhævede resultater angiver værdier højere end kravet til migration.

1 Screening af organiske forbindelser ved headspace GS-SM

I tabellen er fremhævet de fire stoffer som er fundet i langt de fleste produkter. Spormængder er markeret med + eller -, målelige mængder med ++, stor mængde med +++.

BHT (butyleret hydroxytoluen) var i halvdelen af prøverne af sporstørrelse og i resten af prøverne var der målelige mængder..

Tetradecan (C₁₄H₃₀) er identificeret som den kraftigste CH-forbindelse i de fleste prøver, men forekom kun i to prøver i målelig mængde, specielt i Leg 7.

Prøve	Cyclohexanon	Tetradecan	BHT	n-butyl-benzen-sulfonamid	Andet
Leg 1	+	+	++	-	
Leg 4	-	+	+	+	Octan, xylen o.a.
Leg 7	+	++++	+	+	
Leg 12	+	+	+	+	
Leg 14	-	+	++	+	Evt. alifatisk amin
Leg 15	+	+	++	+	
Leg 20	-	+	++	+	
Leg 21	+	+	+	+	Flere alkaner
Leg 22	+	+	+	+	
Leg 24	-	+	+	+	Esterforbindelse
Leg 26	+	+	+	+	Flere alkaner
Leg 27	-	+	++	+	
Leg 34	+	+	++	-	
Leg 38	-	+	++	+	Esterforbindelse
Leg 40	+	+	++	+	Toluen
Leg 44	+	+	+	+	
Leg 47	+	+	+	+	Limonen?
Leg 48	+	++	++	+	
Leg 50	+	+	+	+	Alifatisk aminforbindelse, lavtkogende

1 Screening for azo-farvestoffer

1.1 Analysemetode

Afsmitningstest iht. prEN 71-10:2002, Annex A.

Prøvematerialet i stykker på ca. 5 cm x 15 cm analyseres for afsmitning ved påvirkning af kunstig sved. Prøverne testes overfor en række tekstiler ved to forskellige pH-betingelser.

Graden af afsmitning vurderes på en skala fra 1 – 5, hvor 5 betyder ”ingen afsmitning”.

1.2 Analyseresultater

I alt 7 kraftigt kulørte prøver blev udvalgt til analysen.

Skalaen er 1 – 5, hvor 5 er ”ingen afsmitning”

	Prøvemateriale			
	Leg 3		Leg 16 gul	
	pH 5,5	pH 8,0	pH 5,5	pH 8,0
Afsmitning på				
acetat	4-5	4-5	4-5	4-5
bomuld	4-5	4-5	4-5	4-5
polyamid	4-5	4-5	4-5	4-5
polyester	5	5	4-5	4-5
akryl	5	5	4-5	4-5
uld	4-5	4-5	4	4-5

	Prøvemateriale			
	Leg 16 grøn		Leg 16 violet	
	pH 5,5	pH 8,0	pH 5,5	pH 8,0
Afsmitning på				
acetat	4-5	4-5	4-5	4-5
bomuld	4-5	4-5	4-5	4-5
polyamid	4	4	4-5	4-5
polyester	4-5	4-5	4-5	4-5
akryl	4-5	4-5	4-5	4-5
uld	4	4	4-5	4-5

	Prøvemateriale			
	Leg 31 gul		Leg 31 grøn	
	pH 5,5	pH 8,0	pH 5,5	pH 8,0
Afsmitning på				
acetat	4-5	4-5	4	4
bomuld	4-5	4-5	4-5	4-5
polyamid	4-5	4-5	4-5	4-5
polyester	4-5	4-5	4-5	4-5
akryl	5	4-5	4-5	4-5
uld	4-5	4-5	4	4-5

	Prøvemateriale	
	Leg 32	
	pH 5,5	pH 8,0
Afsmitning på		
acetat	4-5	4-5
bomuld	4-5	4-5
polyamid	4-5	4-5
polyester	5	5
akryl	5	5
uld	4-5	4-5

Analysen afslører ikke hvorvidt der er tale om azo-farvestoffer, men udelukkende om farverne smitter af.

Til videre analyse for indhold af azo-farvestoffer er udvalgt de tre prøver, der har fået klassificeret et eller flere 4-taller : Leg 16 gul, Leg 16 grøn, og Leg 31 grøn.