

Afgivelse af stoffer fra produkter af chloropren

Nils H. Nilsson & Vibeke Pedersen

Teknologisk Institut

Kortlægning af kemiske stoffer
i forbrugerprodukter, Nr. 63 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
RESUMÉ	7
1 INDLEDNING	11
2 KORTLÆGNING AF PRODUKTER AF CHLOROPREN	12
2.1 METODE	12
2.2 RESULTATER	12
2.2.1 <i>Internettet</i>	12
2.2.2 <i>Telefonisk kontakt</i>	12
2.2.3 <i>Kontakt til grossister og forhandlere</i>	13
2.2.4 <i>Personlige interviews</i>	14
2.2.5 <i>Butiksbesøg</i>	15
2.2.6 <i>Litteraturen</i>	16
2.3 KONKLUSION/RESUMÉ	17
2.3.1 <i>Forbrugsmønster og eksponering</i>	17
2.3.2 <i>Hvilke miljøproblematiske stoffer kan optræde i chloropren produkter</i>	19
2.3.3 <i>Hvilke produkttyper bør indgå i screeningsfasen</i>	19
3 INDKØBTE/ANSKAFFEDE PRØVER	20
3.1 INDKØB AF CHLOROPRENPRODUKTER	20
4 SCREENINGSANALYSER	21
4.1 INDLEDNING	21
4.2 BESKRIVELSE AF ANALYSEMETODER OG PRØVEFORBEREDELSE	21
4.2.1 <i>Røntgenanalyse</i>	21
4.2.2 <i>Gaschromatografi med massespektrometrisk detektion</i>	22
4.2.3 <i>Tyndlagschromatografisk screening for antiældningsmidler</i>	22
4.2.4 <i>Estimerede detektionsgrænser</i>	23
4.3 RESULTATER AF SCREENINGEN	24
4.3.1 <i>Røntgenanalysen</i>	24
4.3.2 <i>GC/MS headspaceanalysen</i>	28
4.3.3 <i>GC/MS-analysen på ekstrakt</i>	31
4.3.4 <i>TLC-screeninger</i>	33
5 MIGRATIONSUNDERSØGELSER	35
5.1 UDVALGTE CHLOROPRENPRODUKTER TIL MIGRATIONSUNDERSØGELSEN	35
5.2 METODEBESKRIVELSER FOR MIGRATIONSUNDERSØGELSERNE	35
5.2.1 <i>Indledende forsøg til fastlæggelse af endelig forsøgsplan</i>	35
5.2.2 <i>Endelige migrationsforsøg</i>	36
5.2.3 <i>Kvantitative analyser af udvalgte stoffer i produkter</i>	37
6 "REAL LIFE"-EKSPONERINGSFORSØG	39
6.1 FORSØGSBESKRIVELSE	39
6.2 RESULTATER FRA MIGRATIONSUNDERSØGELSEN	40

7	VURDERING AF SUNDHEDSEFFEKTER OG RISIKO VED SCREENINGSANALYSE	42
7.1	SCREENING FOR SUNDHEDSEFFEKTER AF DE KONSTATEREDE STOFFER I CHLOROPREN	42
7.2	VURDERING AF SUNDHEDSEFFEKTER OG RISIKO PÅ BAGGRUND AF MIGRATIONSANALYSERNES RESULTAT	44
7.3	VURDERING AF UDVALGTE STOFFER	45
7.3.1	<i>Isophoron</i>	46
7.3.2	<i>Toluen</i>	48
7.3.3	<i>Phenol</i>	50
7.3.4	<i>Dibutylformamid</i>	51
7.3.5	<i>Diethylthiourea</i>	53
7.3.6	<i>N-Butylbensensulfonamid</i>	55
7.3.7	<i>Nikkel</i>	56
7.4	SAMMENFATNING	57
8	REFERENCER	59

Forord

Projektet ”Kortlægning og afgivelse af stoffer fra produkter af chloropren” er udført for Miljøstyrelsen i perioden den 22. maj 2003 til den 8. december 2003. Nærværende rapport beskriver resultaterne af undersøgelsen.

Projektet er udført af Teknologisk Institut, Materialedivisionen. Projektansvarlig for Teknologisk Institut har været lic. scient. Nils H. Nilsson, der samtidig har fungeret som Instituttets kontaktperson over for Miljøstyrelsen.

Laboratorieanalyserne og migrationsundersøgelserne er sket i samarbejde med laboratorieleder Ivan Christensen og laboratorieleder Paul Lyck Hansen, Kemi- og Vandteknik og cand. scient. Kenneth Brian Haugshøj, Mikroteknologi og Overfladeanalyse.

For screening og vurdering af sundhedseffekter (forbrugereksposering) og risiko har civilingeniør, lic. techn. Bjørn Malmgren-Hansen, cand. scient. Ole Christian Hansen og akademiingeniør Kirsten Pommer været tilknyttet som eksperter.

En erfaren fritidsdykker har deltaget i et fuldskala migrationsforsøg ved dykning under praksisnære betingelser.

Projektlederen har været ansvarlig for forbrugerundersøgelserne ved indkøb af produkter i chloropren, interviews og informationssøgning samt som Teknologisk Instituts ekspert inden for gummimaterialer og teknologi.

Følgegruppen har været sammensat af Shima Dobel, Miljøstyrelsen og Nils H. Nilsson, Teknologisk Institut.

Projektet har haft til formål at belyse hvilke problematiske stoffer der forekommer i forskellige forbrugerprodukter af chloropren der kan købes i detailhandelen i Danmark. Projektet har omfattet tre faser. Først en kortlægning af forbruget og forbrugsmønstre af produkter fremstillet i chloropren. Herefter er fulgt en screeningsfase for problematiske stoffer og migrations/eksponeringsforsøg under betingelser fastlagt ud fra ”worst case”-scenarier. Projektet er afsluttet med en sundhedsmæssig screening på baggrund af de resultater der er opnået ved migrationsforsøgene.

Resumé

Teknologisk Institut har på vegne af Miljøstyrelsen foretaget en kortlægning af forbruget og forbrugsmønstret af produkter fremstillet i chloropren som forbrugerne kommer i kontakt med.

Undersøgelsen viste indledningsvis at butikkerne eller andre salgskanaler ikke kender begrebet chloropren, men udelukkende betegnelsen Neopren som er firmaet DuPont Dow Elastomers varemærke for chloropren.

Undersøgelsen har vist at ganske mange forbrugere kommer i kontakt med produkter i chloropren. Det gælder først og fremmest støttebind, støvler og waders. Men også antallet af forbrugere der anvender våd-, semivåd og tørdragter i forbindelse med sport eller motion i det våde element er betydelig.

Det har vist sig vanskeligt at få præcise tal for forbruget bl.a. fordi mange dyrker sport på motionsplan, men antallet af forbrugere der årligt er i kontakt med støttebind og støvler ligger skønsmæssigt på 100.000. For waders skønnes tallet at være ca. det halve og for isolerende dragter i chloropren en fjerdedel, dvs. ca. 25.000. Antallet af forbrugere, der anvender handsker er sat til 40.000, men tallet er usikkert da handsker finder anvendelse på tværs af sports- og fritidssysler. Handsker anvendes også af professionelle f.eks. vinduespuhsere.

Der er udvalgt 8 forskellige typer/fabrikater af produkter i chloropren til en screeningsanalyse for kemiske indholdsstoffer på baggrund af kortlægningen. Udvalget er sket på baggrund af det fundne forbrugsmønster under hensyntagen til kontakttider og eksponeret hudareal.

De produkter der blev udvalgt, omfattede to typer støttebind, to forskellige fabrikater af dykkerhandsker, en dykkerhætte, et sæt waders og en dykkerdragt.

Screeningsanalyserne har omfattet grundstofanalyse ved bølglængdedispersivt røntgenspektroskopi, gaschromatografi med massespektroskopisk detektion (GC/MS) på headspace, gaschromatografi med massespektroskopisk detektion på ekstrakt af produkterne og tyndtlagschromatografi ligeledes på ekstrakt af produkterne.

Chloropren rågummi indeholder ca. 30-40 vægtprocent chlor afhængig af typen. For en aktuel prøve modtaget fra en dansk gummifabrik blev indholdet målt til 34 %w/w.

I en chloroprenrecept vil rågummiet typisk indgå i en mængde på 30 til 50 %w/w.

Det er derfor bemærkelsesværdigt at to ud af de 8 produkter der blev indkøbt, nemlig de to fabrikater af dykkerhandsker, ved røntgenanalysen viste sig kun at indeholde chlor på sporniveau. To andre produkter, nemlig waders og dykkersokker, indeholdt i underkanten af 2 % chlor på vægtbasis hvilket indikerer at indholdet af chloropren i disse to produkter er ganske lavt.

Forhandlerne af de to produkter der ikke indeholder chloropren, kunne ikke give en forklaring på hvorfor dette var tilfældet. Begge oplyste dog at gummitekstilerne til Neoprenprodukter (chloropren) stort set udelukkende fremstilles i Fjernøsten, og at det ikke er muligt at få præcise oplysninger om gummitekstilernes sammensætning herfra.

Ved den gaschromatografiske/massespektroskopiske screening ved headspace og ved analyse på ekstrakter af selve produkterne er der fundet ganske mange forskellige stoftyper. Koncentrationerne i headspaceanalysen viste sig ganske lave selv ved 100 ° C. Niveauet for afgangning af de enkelte stoffer ligger typisk på 0,1 µg/g til 3 µg/g. Dog fandtes der for waders et afgangsniveau for toluen på 21 µg/g.

Den tyndtlagschromatografiske screening blev anvendt til at konstatere hvilke typer antiældningsmidler der var tilsat produkterne.

Samtidig viste den sig egnet til at konstatere om man havde anvendt ETU (ethylthiourinstof) som accelerator. Behovet herfor skyldes dels at stoffet indgår i alle de standardrecepter der er offentliggjort i The Rubber Formulary (Peter A. Ciullo), dels at stoffet på listen over farlige stoffer er klassificeret som T (Giftig), R61 (Fosterskadende) og R22 (Farlig ved indtagelse). I HSDB (Hazardous Substances Data Base) er stoffet vurderet af US EPA (Environmental Protection Agency) med hensyn til kræftfremkaldende egenskaber, og det er mærket som et gruppe B-stof og dermed muligvis kræftfremkaldende for mennesker.

Der var overensstemmelse mellem den tyndtlagschromatografiske screening for antiældningsmidler og GC/MS-analysen af ekstrakterne af produkterne. Det kunne konstateres at ekstrakterne ikke indeholdt ETU. Forklaringen er enten at man ikke har brugt ETU, eller at ETU er omdannet til det tilsvarende urinstofderivat ved afgivelse af svovl (Röthenmeyer).

På baggrund af resultatet af de indledende screeningsanalyser blev fem produkter udvalgt til migrationsforsøg. De produkter der blev valgt ud, var en knæbandage, et sæt dykkerhandsker, en dykkerhætte, et sæt waders og en dykkerdragt.

De scenarier der blev lagt til grund for migrationsforsøgene i laboratorieskala, tog udgangspunkt i "worst case" og med eksponeringstider, kontaktmedier (kunstig sved og kunstig havvand) og temperaturer så tæt på virkelige forhold som muligt.

I tilfældet med dykkerdragten blev der ud over et migrationsforsøg i laboratorieskala gennemført et realistisk fuldskalaforsøg i havet med erfaren fritidsdykker. Dragten var en semivåddragt, og efter to dyk med ophold i land blev dragten tappet for vand.

Vandet blev analyseret ved GC/MS for organiske stoffer og ved atomabsorption med grafitovn for nikkel efter DS 2211.

Interessant nok konstateredes der migration af N,N'-diethylthiourinstof i fuldskala forsøget i modsætning til laboratorieforsøget med kontakt til kunstig havvand. Da det er verificeret at dykkerdragten indeholder N,N'-diethylurinstof, må det konkluderes at fuldskalaforsøget har været berettiget, og at det er svært at simulere virkeligheden i laboratorieforsøg alene.

De prøver der indeholdt chlor i mængder på 7-14 % w/w, indeholdt alle nikkelkoncentrationer på 0,01-0,06 % w/w.

Det blev indledningsvis antaget at nikkel kunne stamme fra slidpartikler fra gummiblanderiet, men sidst i projektforsøget blev Teknologisk Institut opmærksom på at nikkelsaltet af dimethyldithiocarbaminsyre eller dibutyldithiocarbaminsyre kunne indgå i gummirecepter til hindring af oxidativ nedbrydning af gummi (R. Kuschel) som følge af ozonpåvirkning. Der blev derfor foretaget en måling af nikkelafrigivelsen i fuldskalaforsøget med dykning i semivåddragt. Resultatet af undersøgelsen var at der finder frigivelse af nikkel sted i en koncentration på 0,2 µg/kg gummi.

Sundhedsmæssig vurdering

Kun de kemiske stoffer som indgik i screeningen for sundhedseffekter og hvor der blev konstateret afgivelse af i målelige koncentrationer ved migrationsforsøgene, og som blev entydigt identificeret ved den kemiske analyse, blev vurderet mere detaljeret for mulige sundhedsmæssige effekter for forbrugerne.

I undersøgelserne af de udvalgte chloroprenprodukter er der fundet en række kemiske stoffer.

Der er oplistet i alt 46 kemiske stoffer for hvilke der er gennemført en indledende screening.

I migrationsforsøgene er der blevet identificeret 7 ”problematiske” kemiske forbindelser fra screeningslisten for sundhedseffekter, og disse er udvalgt til nærmere vurdering. Resultatet af denne vurdering er samlet i nedenstående tabel.

De anførte ”Analyserede mængder” i tabellen angiver de mængder der potentielt kan optages pr. kg legemsvægt.

Sammenfattende vurdering af de fundne stoffer ved migrationsforsøgene.

Navn	CAS-nr.	Analysere- de mæng- der	NOAEL ²	Vurdering
Isophoron	78-59-1	3 µg/kg og 0,1 µg/kg	150 mg/kg	De målte værdier ligger væsentligt under NOAEL, og det antages at stoffet ikke giver anledning til hudirritationer. Stoffet er mistænkt for at være kræftfremkaldende.
Toluen	108-88-3	0,4 µg/kg	625 mg/kg	Det vurderes at stoffet ikke vil give sundhedsmæssige effekter i de målte mængder.
Phenol	108-95-2	0,7 µg/kg	LOAEL= 1,8 mg/kg	Det vurderes at stoffet ikke vil give sundhedsmæssige effekter i de målte mængder.
N,N-dibutyl- formamid	761-65-9	1,3 µg/kg	60 mg/kg	Det vurderes at de fundne mængder ikke giver anledning til sundhedsmæssige effekter.
N,N-diethyl- thiourinstof	105-55-5	6,7 µg/kg	LD50 = 300 mg/kg	Det vurderes at stoffet antagelig ikke er giftigt i de fundne mængder, men at der kan være en risiko for allergisk kontakteksem.

¹ De anførte analyserede mængder i tabellen angiver de mængder der potentielt kan optages pr. kg legemsvægt ved en dermal optagelse på 100 %.

² NOAEL (No Observed Adverse Effect Level)

Navn	CAS-nr.	Analysere- de mæng- der	NOAEL	Vurdering
N- Butylben- zensulfona- mid	3622-84-2	2,4 µg/kg	Mindre end 57 mg/kg	N-butylbenzensulfonamid vil antagelig ikke give sundhedsmæssige skader ved de fundne mængder, men det skal understreges at datagrundlaget er meget mangelfuldt. Der er indikationer af at stoffet kan være reproduktionsskadende.
Nikkel (på ionform)	Kan ikke angives	0,2 µg/kg	30,5 mg/kg	Den her målte mængde nikkel vil ikke give anledning til betænkelighed ud fra den fastsatte NOAEL. Det skal dog bemærkes at nikkelioner kan forårsage allergi.

Af tabellen fremgår det at:

- Umiddelbart ligger de målte mængder langt under de grænser det har været muligt at finde for nul-effekt-niveauer for alle de 7 vurderede stoffer
- Ingen af de vurderede stoffer giver i de aktuelle koncentrationer anledning til hudirritationer
- Visse af stofferne har egenskaber der indebærer en potentiel risiko for kroniske effekter. Da de enkelte stoffer forekommer i meget små mængder, vurderes denne risiko dog som minimal

Ser man på de undersøgte produkter, kan det konstateres at ingen af de fundne stoffer umiddelbart giver anledning til sundhedsmæssige problemer.

1 Indledning

Chloroprengummi anvendes i produkter som støvler, waders, surfer- og dykkerdragter, handsker og sokker og lignende produkter til fritidsaktiviteter. Synonymt med chloropren anvendes betegnelsen Neopren som er råvarefirmaet DuPont Dow Elastomers' varemærke for chloropren (polychloropren). Forbruget af chloroprengummi i Danmark til forbrugerprodukter kendes ikke, men det estimeres at forbruget af chloropren på verdensplan er ca. ½ million tons pr. år (IDA). Produkterne kan have en meget kraftig lugt af "kemi". Nogle chloroprenprodukter anvendes i tæt kontakt med huden og på store flader. Der er således en mulig risiko for at flygtige stoffer i chloropren kan indåndes af brugeren eller optages gennem huden.

Chloroprengummi er i de færdige produkter vulkaniseret ved hjælp af zinkoxid. Ved vulkaniseringen af chloroprengummi dannes i en kompliceret kemisk proces tværbindinger mellem gummiets kædemolekyler som forbedrer elasticiteten og fjerner gummiets klæbrighed og giver formstabiliteten. Chloroprenmonomeren adskiller sig fra isoprenmonomeren der er byggestenen i naturgummi ved at en metylgruppe er udbyttet med et chloratom. Det bevirker at chloroprengummi er langt mere vejrbestandigt end naturgummi og også besidder en god resistens mod olie, benzin og kemikalier. I de fleste chloroprenprodukter drejer det sig om enten tekstilforstærkede eller tekstilbelagte typer. Som tekstil anvendes typisk en nylon eller polyester. Til dragter, handsker, støttebind m.m. baseret på chloropren er gummiets endvidere opbygget af lukkede celler, så der opnås en god isoleringsevne af produktet.

Selve polychloroprenrågummi fremstilles på verdensplan af i alt fem råvareleverandører: DuPont Dow Elastomers (Neoprene), Bayer (Baypren), Enichem (Butachlor), Denka Kagaku (Denka) og Tosoh (Skyprene). Ifølge litteraturen (John S. Dicks, s. 133) råder DuPont over 75 % af verdens produktionskapacitet for chloropren. Endvidere fremstiller råvareleverandørerne en række varianter af chloroprengummi for at bibringe de færdige produkter særlige egenskaber. Især er man opmærksom på chloroprens evne til at krystallisere hvorved materialet bliver stift og mister sin fleksibilitet. Der fremstilles således svovlmodificerede polychloroprentyper med forbedret lagerstabilitet og brugsegenskaber da disse er langsomt krystalliserende. Der findes også merkaptanmodificerede typer som enten er hurtigt eller meget langsomt krystalliserende. Polychloropren findes også som copolymer med methacrylsyre i latexform. Denne variant anvendes bl.a. til fremstilling af gummihandsker.

2 Kortlægning af produkter af chloropren

Der er i denne fase foretaget en kortlægning af markedet for produkter af chloropren som forbrugerne kommer i kontakt med.

2.1 Metode

Informationssøgningen er sket via:

- Internettet
- Telefonisk kontakt
- Personlig kontakt
- Butiksbesøg
- Litteraturen.

En detaljeret metodebeskrivelse og resultatet af Internetsøgningen findes som Bilag A.

2.2 Resultater

2.2.1 Internettet

Resultatet af søgningen på chloropren i relation til recepter, helbred og migration var skuffende, idet der ikke fremkom flere oplysninger om recepter end der i forvejen var kendskab til. Dog blev en enkelt monografi af helt ny dato identificeret som interessant med hensyn til sammensætningen af chloroprenrecepter (R.N.Datta). Der fremkom heller ikke nyttige informationer ved kombinationer på helbred og migration.

Søgning på chloropren/neopren og wetsuits gav en række hits om hvilke produkter af chloropren, der kan købes via Internettet.

Søgning på hjemmesider for sportskæder, helseprodukter og fritidsaktiviteter gav ingen nyttige informationer.

På Danmarks Idrætsforbunds hjemmeside www.dif.dk var det muligt at hente oplysninger om antal medlemmer af specialforbundene.

2.2.2 Telefonisk kontakt

2.2.2.1 *Kontakt til forbund og styrelser*

Resultatet af den direkte telefoniske kontakt til specialforbundene under Danmarks Idrætsforbund fremgår af Tabel 2.1. I de tilfælde hvor det ikke har været muligt at få telefonisk kontakt, er antal medlemmer taget fra statistikken på www.dif.dk.

Tabel 2.1 Antal af organiserede sportsudøvere fordelt på specialforbund

Navn	Medlemmer	Kommentar
Danmarks Idræts-Forbund www.dif.dk http://www.dif.dk/		Henviser til de enkelte forbund
Dansk Triathlon Forbund DMSF	Ca. 3.000	Iflg. statistik – www.dif.dk
Dansk Kano og Kajak Forbund DKF www.kano-kajak.dk http://www.kano-kajak.dk/	Ca. 13.000	Ifølge Forbundet er der 13.169 aktive
Dansk Forening for Rosport DFfR www.roning.dk	Ca. 16.500	]Medlemstallet oplyst af Forbundet
Dansk Sejlunion DSejIU www.sejlsport.dk	Ca. 60.000	[Unionen oplyser at beklædning primært bruges inden for jollesejls – her ca. 10.000 organiserede
Dansk Boldspil Union DBU www.dbu.dk	Ca. 293.000	Anvender støttebind ved skader Tal iflg. Statistik – www.dif.dk
Dansk Ski Forbund DSkiF www.skiportal.dk	Ca. 12.000	Man bruger ikke særlig ofte chloroprenbeklædning inden for skisport (kun sjældent masker) Tal iflg. Statistik – www.dif.dk
Dansk Sportsdykker Forbund www.sportsdykning.dk	Ca. 8.500	Medlemstal oplyst af Forbundet.
Dansk Svømmeunion DSVØM	Ca. 123.000	ifølge Unionen anvender svømmerne slet ikke våddragter – Dragt anvendes kun til deres kystlivreddere (120 i hele landet) Tal iflg. Statistik – www.dif.dk
Dansk Vandski Forbund DVSF	Ca. 2.000	Tal iflg. Statistik – www.dif.dk

Det skal påpeges at ikke alle sportsudøvere er medlemmer af Danmarks Idrætsforbund, og at det må anslås at ganske mange forbrugere udøver de relevante sportsgrene på motionsplan. Omvendt gælder det at de forbrugere der er medlemmer af specialforbundene under Danmarks Idrætsforbund, må forventes at være langt mere aktive i deres sport og derfor vil være langt tiere i kontakt med chloroprenbaserede beklædningsgenstande.

Adresserne www.f.dk (Fiskeridirektoratet), www.lystfiskeren.dk, www.sportsfiskeren.dk og www.jaegerforbundet.dk har været besøgt af hensyn til opgørelser over fritidsfiskere og jægere i Danmark. Jægere og fritidsfiskere betragtes ikke som egentlige sportsudøvere.

Tabel 2.2 Antal jægere og sportsfiskere

Navn	Medlemmer	Kommentar
Jægerforbundet www.jaegerforbundet.dk	93.000	160.000 indløser jagttegn, heraf går ca. 108.000 på jagt, og de har formentlig ALLE gummistøvler
Skov og Naturstyrelsen (Jagttegn)		250.000 er berettiget til at indløse jagttegn. Der var i 2002 indløst 161.500 tegn
Danmarks Sportsfisker Forbund www.sportsfiskeren.dk	32.000	Forbundet anslår at der er ca. 100.000 aktive inden for kystfiskeri og fritidsfiskeri. Begge kategorier anvender waders. Udskiftning af waders anslås til at ske ca. hvert andet år
Fiskeridirektoratet www.f.dk		I 2001 var der indløst 147.722 fisketegn for 12 mdr. Antal fritidsfiskere var 34.408. Udsving i antal fisketegn er små fra år til år. Det totale antal lystfiskere anslås til 250.000

2.2.3 Kontakt til grossister og forhandlere

Med hensyn til forbruget af chloroprenbaserede beklædningsgenstande/udstyr er der rettet henvendelse til grossister og forhandlere af chloroprenbaserede

forbrugerprodukter til fritidsfolket. Resultatet fremgår af nedenstående anonymiserede Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Diverse grossister og forhandlere

Navn	Produktsalg pr. år	Kommentar
Forhandler af udstyr og beklædning til vandsport	7-8.000 dragter 3-4.000 støvler ca. 1.000 handsker	Udelukkende produkter til vandsport der foregår over vandet. (Windsurfing, vandski, kitesurfing mv.) Tallene skulle omhandle salget på landsplan!
Forhandler af dykkerudstyr	ca. 2.000 dragter ca. 2.000 sko ca. 3.000 handsker	
MATAS www.matas.dk	ca. 50.000 samlet. Ikke kun chloropren, men også i andre materialer	<i>Vedr. knæ- og støttebind</i> Sportsserie – mest sælgende. Omhandler støttebind til knæ, ankel, håndled og albue
Intersport www.intersport.dk	Vides ikke	<i>Vedr. knæ- og støttebind</i>
Sportsmaster www.sportsmaster.dk	Vides ikke	<i>Vedr. knæ- og støttebind</i> Hovedkontoret hedder Sport Danmark . De enkelte butikker køber ind adskilt, og man kan derfor ikke sige, hvor meget der samlet set sælges hos Sportsmaster
Grossist i waders	Waders 5.000 stk. Heraf ca. 2.000 stk. i Danmark	Anslår at der er ca. 7-10 konkurrenter blandt grossister inden for waders. Der skelnes mellem waders til vinter og sommerbrug. Sidstnævnte indeholder ikke chloropren

2.2.4 Personlige interviews

Resultaterne af interviews med aktive udøvere af sportsgrene hvortil man anvender beklædningsgenstande baseret på chloropren, skal kort summeres nedenfor. Der deles op på følgende sportsgrene:

- Triatlon
- Kano, kajak og roning
- Jollesejlds, wind- og kitesurfing
- Dykning
- Vandski
- Andre sportsgrene (boldspil, atletik, gymnastik, løb, svømning, skiløb).

2.2.4.1 Triatlon

Triatlon består af disciplinerne svømning, cykling og løb. En fuld Ironman byder på 3,8 km svømning. Men der svømmes også i triatlon hvor distancen er kortere.

Det er oplyst at man typisk svømmer 2 km i våddragt, og at det tager en time i vandet hvoraf de 40 minutter er svømning, og de 20 minutter er hvil. Ifølge litteraturen (Terje Nordberg) svømmes der typisk på eliteplan to gange tre km på ugeplan.

2.2.4.2 Kano, kajak og roning

Det er først og fremmest ved havkajaksport der anvendes chloroprenbeklædning. Der anvendes også chloroprenpresenning/dække omkring lugen og personen i havkajakken. Forholdsvis få dyrker havkajaksejlds, men det er en sportsgren i fremgang. Det vurderes at det er ganske få som anvender chloroprenbeklædning ved almindelig kajakroning og anden roning da det er sportsgrene der typisk udøves i sommerperioden.

2.2.4.3 Jollesejlads, windsurfing og kitesurfing

Ved optimistjollesejlads er det oplyst at børn der er meget aktive, kan bære chloroprendragter i op til 10 timer ad gangen. Dansk Sejlunion anslår at optimistjollesejlerne typisk opholder sig to timer på havet ad gangen under træning og ved konkurrencer 5–6 timer. Hele sejlerfolket anvender chloroprenhandsker når det er koldt i vejret.

Det oplyses fra Dansk Sejlunion at en dragt der anvendes til optimistjollesejlads, højst holder et år da der er et stort slid på bagen som følge af den nuprede overflade man sidder på, og som er nødvendig af hensyn til friktionen.

Aktive windsurfere og kitesurfere kan ifølge det oplyste anvende op til 3-4 timer om dagen med deres sport ugen igennem og endnu mere i forbindelse med konkurrencer. De anvender i høj grad våddragter året rundt da de ofte havner i det våde element.

Surfdragter i chloropren kan holde længere end dragter til jollesejlads. Typisk 3-5 år. Men der er eksempler på at en dragt kan holde op til 10 år, hvis den passes godt, og brugeren er erfaren, så det undgås at der kommer revner i dragten.

2.2.4.4 Dykning

Dykkere kan maksimalt dykke 30 minutter ad gangen på 20-25 m dybde, og det må på baggrund af interviews konstateres at man højst bærer sin dykkerdragt samlet 2-4 timer ad gangen hvor 4 timer må betragtes som det maksimale tidsrum. Man kan højst dykke i en periode på 1½ time ad gangen på lavere vanddybder før luften i flasken er brugt op, så 4 timer svarer til to dykninger med en pause på land på en time.

Med hensyn til dykkerdragter er det blevet oplyst at de "gamle" typer med en tykkelse på 7 mm kunne holde i op til 10 år (Scubatech), men at tendensen går i retning af et større forbrug af dragter på 3 mm eller 5 mm. Levetiden af disse ligger skønsmæssigt på 3–5 år.

Forskellen på en våddragt og en semivåddragt er at en semivåddragt er forsynet med gummitætninger på indersiden som forhindrer en stor vandudskiftning. Det betyder at man bedre holder varmen i semivåddragten på grund af det ringe vandskifte.

2.2.4.5 Vandski

Der er ikke indhentet særlige oplysninger om vandskisporten. Antallet af udøvere er ganske få, og det vurderes at man opholder sig begrænset tid i våddragt sammenlignet med wind- og kitesurfere.

2.2.4.6 Andre sportsgrene

For andre sportsgrene som boldspil, atletik, gymnastik, løb og cykling er det først og fremmest støttebind fremstillet i chloropren man kan komme i kontakt med. Kontakttiden vil typisk være den tid en løbetur eller dyst/kamp varer. Så den maksimale tid man er i kontakt med chloropren, vil sjældent være mere end et par timer ad gangen.

2.2.5 Butiksbesøg

Følgende butikstyper har været aflagt besøg i kortlægningsfasen:

- Et jagt-og fiskerimagasin
- En bandagistforretning
- En dykkerbutik

I bandagistforretningen blev der foretaget interview om chloroprenstøttebind. Man anbefaler ikke chloropren som støttebind hvis det er en støtte man skal have på hele dagen, idet huden ikke kan ånde gennem materialet. Selv om de alternative materialer ikke støtter så effektivt som bind i chloropren, er det disse typer man i så fald anbefaler sine kunder at anskaffe. I en bandagistforretning er kunderne ikke nødvendigvis sportsudøvere, men i høj grad folk der har fået en legemlig skavank som kræver støtte af et svagt led. Disse forbrugere må forventes at anvende støttebind en større del af dagen end tilfældet er for sportsudøvere.

På Bandagist-Centret, Torsøvej 1A, Risskov som blev besøgt i forbindelse med indkøb af støttebind, blev der foretaget interview om chloroprenstøttebind. Det blev oplyst at for patienter med permanente ledproblemer kunne kontakttiden med bandagen sagtens være på 12 timer og derover.

Dykkerbutikken forhandler en række produkter til dykkerbrug. Man har flere forskellige dragttypen. Ejeren oplyste at han ikke havde haft eksempler på kunder der har klaget over gener med chloroprendragter, men at han havde eksempel på en kunde der i forbindelse med anvendelse af en tørdragt i chloropren havde fået udslæt af håndleds- og halstætningerne fremstillet i et andet gummimateriale, og at dette materiale for at fjerne genen var udskiftet med chloropren.

2.2.6 Litteraturen

Der har været indhentet oplysninger til kortlægningen i to former for litteratur. Den ene har handlet om de forskellige sportsgrene hvor man ved at der anvendes chloroprenbeklædning. Den anden omhandler litteratur med oplysninger om chloropren og opbygning af recepter for chloropren. Litteraturen for sidstnævnte omfatter også oplysninger hentet på råvareleverandørernes hjemmesider

2.2.6.1 Litteratur vedrørende sport

De fagbøger der har været anvendt vedrørende sport, har drejet sig om bøger vedrørende sejlads, windsurfing, dykning og løb. Kun i bøgerne vedrørende sejlads, windsurfing og dykning har der været oplysninger at hente om den beklædning der anvendes til disse sportsgrene, nemlig våddragter der anvendes for alle tre sportsgrene, og tørdragten til dykkerbrug. Den sidste anvendes i den kolde halvdel af året på grund af sin bedre isoleringstykkelse (7 mm). Med hensyn til dykning anvender man ud over dragten både chloroprenhandsker, -sokker og -hætter. Til windsurfing anvendes der bare fødder i den varme årstid. Men bliver det koldere, anvendes der blandt andet sko med overlæder i chloropren, mens sokker i chloropren ifølge bogen er uegnede da de slides for hurtigt. Med hensyn til handsker i chloropren anbefales disse kun til brug i vinterhalvåret på grund af problemer med at få et godt greb når man sejler.

2.2.6.2 Litteratur vedrørende chloropren

Der er hentet information om hvilke chloroprenrågummityper der findes på markedet, og hvilke tilsætningsstoffer der kan tænkes at indgå i en

chloroprenrecept. Resultatet af denne søgning og besøg på et par af råvareleverandørernes hjemmesider på Internettet (DuPont Dow Elastomers, Tosoh og Bayer) fremgår detaljeret af Bilag B. I næste afsnit peges der afslutningsvis på hvilke stoftyper og grundstoffer litteraturen vedrørende chloroprenrecepter giver anledning til at se på i analysefasen.

2.3 Konklusion/resumé

2.3.1 Forbrugsmønster og eksponering

Resultaterne af kortlægningsfasen med hensyn til antal forbrugere, der kommer i kontakt med chloroprenprodukter, eksponeringsbetingelser og estimeret varighed af kontakten på ugebasis er opsummeret i Tabel 2.4. Trods den omfattende informationssøgning der har været gennemført, er tallene i høj grad baseret på et meget groft skøn. Med hensyn til antallet af forbrugere der bruger waders, er det anslået at mindst halvdelen af de der er aktive inden for kystfiskeri og fritidsfiskeri, bruger waders. Med hensyn til gummistøvler vides det at der er 108.000 aktive jægere, og de anvender alle gummistøvler, dog ikke nødvendigvis af chloropren. Når tallet er sat til mere end 100.000, skyldes det at også forbrugere der ikke går på jagt, må forventes i et vist omfang at anvende gummistøvler i chloropren på grund af den gode komfort. For disse to produktgruppers vedkommende bærer brugeren som regel et sæt tøj indenunder, og der vil ikke være direkte hudkontakt. Dog vil der være en vis kontakt hvis man anvender ankelsokker eller korte bukser som underbeklædning.

Med hensyn til antallet af forbrugere der anvender våd- og semivåddragter, er der taget udgangspunkt i oplysningerne fra specialforbundene under Danmarks Idrætsforbund. Alle der udøver dykning, windsurfing, kitesurfing og triatlon, er sat til at anvende chloroprendragter. Med hensyn til kajak og rosport er det forudsat at kun de der dyrker havkajaksejls, bruger våddragter. Med hensyn til sejlsport er det meget svært at sætte eksakte tal på. Her er der taget udgangspunkt i at det forventes at ca. 2/3 af de 10.000 der er aktive inden for jollesejls, anvender våddragter, og at det anslås at der er et tilsvarende antal der dyrker windsurfing (windsurfere hører også ind under Dansk Sejlunion). Dansk Sejlunion oplyser at der er 3.000 til 4.000 wind- og katesurfere i Unionen. Unionen gætter på at der er yderligere 5 – 7.000 der dyrker wind- og katesurfing på rent motionsniveau, men det er et rent gæt.

Antallet der anvender tørdragter til dykning, anslås på baggrund af oplysninger fra daglig leder af bladet ”DYK” at udgøre 5.000. Dragterne anvendes først og fremmest i den kolde efterårs- og vinterperiode. De er ganske kostbare. Der bæres altid beklædning inden under tørdragter. Det skal tilføjes at sporten i det våde element i høj grad kulminerer i sommerhalvåret, og at det er her den største brug af chloroprenprodukter finder sted over og under vandet hvis man lige ser bort fra ferier til varmere himmelstrøg i vinterhalvåret. I sommerhalvåret anvendes fortrinsvis våddragter.

Antallet af forbrugere der anvender isolerende handsker i chloropren, er sat til ca. 40.000, idet det er erfaret at handsketypen i høj grad bruges af hele sejlerfolket som jo tæller 60.000 alene under Dansk Sejlunion. Tallet er fremkommet ved at anslå at ca. 50 % af sejlerne anvender handsker i chloropren på nær de der dyrker windsurfing og at alle dykkere bruger handsker. Windsurfere får ikke et tilstrækkelig godt greb i sejlet med denne type handsker.

Med hensyn til forbrug af sokker og støvler i chloropren er antallet af forbrugere der anvender disse, sat til det samme som brugere af våd- og semivåddragter, idet det antages at alle som bruger våd- og semivåddragter bruger sokker og støvler.

Den daglige leder af bladet ”DYK” oplyser at der ud over de fritidsdykkere der er organiseret under Dansk Sportsdykker Forbund, uddannes 4.500 dykkere af PADI (Professional Association of Diving Instructors). Redaktøren anslår at der hvert år kommer nye dykkere til i Danmark, så det samlede antal ligger på ca. 10.000 da samtidig mange forlader sporten efter en ca. 3-årig periode. Det kunne tyde på at tallene baseret på forhandlernes opgivelser om salg af dykkerbeklædning er lavt sat. Det er ikke muligt at opgøre hvor store mængder dykkerbeklædning der indkøbes via Internettet, men der er konstateret ganske mange Internetudbydere af dykkerbeklædning og udstyr.

For støttebinds vedkommende er det meget vanskeligt at fastsætte antallet af forbrugere der kommer i kontakt med bind fremstillet i chloropren. Alle forbrugere kan i princippet komme i den situation at der skal anvendes støttebind, men i langt de fleste tilfælde vil det være i en kortere periode indtil en sportsskade er lægt. Dog kan forbrugere med svage led skulle bruge støttebind mere eller mindre permanent. Det er formentlig den gruppe der er mest udsat for at få gener på grund af gentagen og daglig kontakt året rundt.

For kolonnen med kontakttid er der taget udgangspunkt i de mest ivrige inden for de forskellige former for sport. Er man taget på fisketur i en uge, er det ikke ualmindeligt at lystfiskeren har waders på i mere end 10 timer om dagen. Wind- og kitesurfere går også tit i dragten hele dagen, idet brugeren krænger den øverste del ned når vedkommende er på land. For støttebinds vedkommende er den nedre grænse sat til 15 timer for sædvanlige sportsudøvere og den øverste grænse til 60 timer for forbrugere med leds kavanker. Det er naturligvis et groft skøn.

Kontaktbetingelserne er delt op i direkte og indirekte kontakt. Som sagt kan der være en vis direkte kontakt med både waders og chloroprenstøvler med benene ved ankelsokker og korte bukser. Der er ikke sat en temperatur ved kontakten, men legemstemperaturen ligger jo typisk på 37 °C, så en temperatur på ca. 30 °C er ikke urealistisk. Temperaturen under et støttebind kan tænkes at være højere ved løb eller boldspil på grund af det høje aktivitetsniveau.

Tabel 2.4 Forbrugsmønster af chloroprenprodukter

Produkttype	Antal forbrugere (minimum)	Anslået kontakttid pr. uge (i timer)	Kontaktbetingelser
Waders	50.000	50	Oftest ikke direkte hudkontakt
Støvler	100.000	50	Oftest ikke direkte hudkontakt
Våd- og semivåddragter	25.000	20-50	Direkte hudkontakt
Tørdragter	Ca. 5.000	15	Ikke direkte hudkontakt
Handsker	40.000	20-50	Direkte hudkontakt
Sokker	25.000	20-50	Direkte hudkontakt
Støvler	25.000	20-50	Direkte hudkontakt
Støttebind	100.000	15-60	Direkte hudkontakt

2.3.2 Hvilke miljøproblematiske stoffer kan optræde i chloroprenprodukter

Den detaljerede gennemgang af både lidt ældre, men også den nyeste litteratur om chloropren og chloroprenrecepturer peger på at det vil være relevant at screene de produkter der udvælges til analysefasen for følgende kemiske stoffer:

- Tungmetaller (særlig fokus på bly)
- Blødgøringsmidler (særlig fokus på phthalater og chlorparaffiner)
- Acceleratorer (en bred gruppe af kvælstofholdige organiske svovlforbindelser)
- Antiældningsmidler (aromatiske aminer eller diaminforbindelser).

Med hensyn til acceleratorer skal der være særlig fokus på ETU (ethylthiourinstof/imidazolin-2-thion) da den indgår i langt størstedelen af de offentliggjorte recepter for chloropren og er optaget på listen over farlige stoffer med klassificeringen carcinogen kategori 2; R45, "Kan fremkalde kræft". Der bør også være fokus på thiuramforbindelser eller deres nedbrydningsprodukter da de kan give anledning til nitrosamindannelse.

I Bilag B er der foretaget en mere grundig udredning vedrørende chloropren og recepter for chloropren.

2.3.3 Hvilke produkttyper bør indgå i screeningsfasen

Ud fra de anslåede eksponeringsbetingelser for de forskellige produkttyper i chloropren forbrugerne kommer i kontakt med skal det foreslås at der udtages følgende produkttyper til den indledende screeningsundersøgelse:

- To typer støttebind
- To typer handsker
- En type sokker
- En type dykkerhætte
- En type waders
- En semivåddragt.

3 Indkøbte/anskaffede prøver

3.1 Indkøb af chloroprenprodukter

De fleste prøver af forbrugerprodukter i chloropren er anskaffet til projektet ved besøg hos bandagister eller vådsports-, jagt- og fiskeriforretninger i Århusområdet. Dykkerdragten er bestilt telefonisk hos dykkerforretning i Koldingområdet. Følgende otte produkter indgår i projektets undersøgelser:

Tabel 3.1 Prøvetyper og mærke

Prøvenummer	Prøve, betegnelse
1	Knæbandage
2	Underbensbeskyttelse
3	Dykkerhandsker
4	Dykkerhætte
5	Dykkersokker
6	Waders
7	Dykkerhandsker
8	Dykkerdragt semivåd

4 Screeningsanalyser

4.1 Indledning

Erfaringsmæssigt er det mest hensigtsmæssigt at analysere for afgivelse af flygtige stoffer fra gummi ved en headspace GC/MS analyse (Rubber Fume) idet man ved denne metode hurtigt kan danne sig et overblik over hvilke flygtige stoffer eller omdannelsesprodukter, der kan afgives fra gummiet.

Til mindre flygtige forbindelser eksempelvis antiældningsmidler og blødgørere er en ekstraktion af gummiproduktet efterfulgt af GC/MS den mest hensigtsmæssige metode i kombination med tyndlagschromatografi (TLC).

Sidstnævnte TLC metode har den fordel at man med forskellige reagenser kan foretage farvereaktioner, der kan fortælle om stofklasser.

Til screening for evt. tungmetaller er røntgenanalyse direkte på produktet den mest hensigtsmæssige metode. Samtidig fås der oplysninger om andre grundstoffer som chlor, svovl, calcium, magnesium og aluminium, der indgår i en gummirecept eller som for chlores vedkommende direkte i chloroprenpolymeren.

Der er foretaget screeningsanalyser på de indkøbte produkter i chloropren ved røntgenanalyse for uorganiske grundstoffer, herunder eventuelle tungmetaller, tyndtlagschromatografi for indhold af antiældningsmidler og GC/MS-analyse ved headspaceteknik for organiske flygtige forbindelser samt GC/MS på ekstrakt af gummiet i dichlormethan/isopropanol 90/10 vol% for også at få mere tungtflygtige forbindelser i form af blødgørere fastlagt.

Analyseprogrammet blev stoppet for det ene af de produkter der viste sig ikke at være af chloropren, nemlig for nr. 3 (dykkerhandsker). Det andet sæt nr.7 (dykkerhandsker) der senere ved en røntgenanalyse viste sig heller ikke at indeholde chloropren, indgik i hele analyseprogrammet. Importøren og forhandleren af produktet havde ved Teknologisk Instituts henvendelse efter konstateringen af at handskerne ikke indeholdt chloropren, ingen forklaring på hvorfor der ikke var chloropren i produktet der markedsføres som Titanium neoprene handsker. Leverandøren i England kunne heller ikke give en fyldestgørende forklaring herpå. Producenten af gummitekstilkompositten er ifølge importøren beliggende i fjernøsten. Han forventede ikke at det er muligt at få nærmere oplysninger fra producenten.

4.2 Beskrivelse af analysemetoder og prøveforberedelse

I det følgende gives en kort beskrivelse af de analysemetoder der er anvendt i screeningsfasen.

4.2.1 Røntgenanalyse

Analysen er udført på et bølglængdedispersivt Phillips PV 2400 instrument. Analysen er udført direkte på selve cellegummiet uden forbehandling. For

enkelte prøver hvor der viste sig at være chlor til stede i så små mængder at der ikke kunne være tale om et chloroprenprodukt (trods det at det var markedsført som sådant), blev der foretaget en ekstra analyse ikke alene af selve gummiet, men også på tekstil og gummi.

4.2.2 Gaschromatografi med massespektrometrisk detektion

4.2.2.1 *Headspaceanalyser*

En delmængde på ca. 0,25 g af hver gummiprøve klippes ud i mindre stykker og anbringes i et 10 ml hætteglas med låg med PTFE belagt gummilukke. Prøven opvarmes 2 timer ved 100 °C hvorefter en luftprøve udtages med gastæt sprøjte og analyseres ved GC-MS.

Indhold af afgasningsprodukter er blevet kvantitativt/semikvantitativt bestemt over for standarder af udvalgte forbindelser der i Pyrexflasker opvarmes til fordampning og analyseres som gummiprøverne. De benyttede forbindelser er carbondisulfid, diethylamin, toluen, anilin, phenol, DMF og 2-methoxyethanol.

Benyttet udstyr og parametre:

GC:	HP 5890
Kapillarkolonne:	30 m x 0,25 mm x 1,0 µm Zebron ZB-1 (100 % dimethylpolysiloxan)
Temperaturprogram:	40 °C (2,0 min.), til 70 °C med 6 °C/min., til 280 °C med 14 °C/min., holdes 5,0 min.
Injektionstemperatur:	220 °C
Interface:	300 °C
Bæregas:	Helium, inlettryk 12 psi
MS:	HP 5971A
Detektion:	m/z 25-300

4.2.2.2 *Andre GC/MS-analyser*

Prøverne blev ekstraheret med dichlormethan/isopropanol 90:10 vol%.

Instrument:	HP 5890II/5971
GC-kolonne:	CP-Sil 5 CB, 50 m x 0,25 mm i.d., df: 0,25 µm
Injektor:	275 °C
Bæregas:	Helium, konstant tryk: 7 psi
Ovnprogram:	40 hold i 0,5 min., 14 C/min. til 280 °C hold i 10 min.
MS:	50-500 m/z, solvent delay: 2 min., autotune

4.2.3 Tyndlagschromatografisk screening for antiældningsmidler

Der afvejes 2 g gummi. Prøven anbringes i 100 ml glaskolbe og ekstraheres med 50 ml dichlormethan en time på rystebad. Opløsningsmidlet/ekstraktet dekanteres fra. Der tilsættes yderligere 10 ml dichlormethan til gummiet som rystes kort. Herefter dekanteres igen.

Dichlormethanekstraktet inddampes på rotationsfordamper ved maks. 30 °C til ca. 1 ml. Herefter overføres det opkoncentrerede ekstrakt til lille reagensglas med tætsluttende låg. Der skylles efter med dichlormethan, så det samlede rumfang bliver på 2 ml.

Den tyndtlagschromatografiske screening for tilstedeværelse af antiældningsmidler er foretaget efter principperne i ISO 4645 (1995) "Rubber and rubber products - Guide to the identification of antidegradants – Thin layer chromatographic methods". Der har været anvendt to forskellige elueringsvæsker. Den ene (I) svarer til metode A i standarden: n-heptan:ethylacetat 90:10 (volumenprocent). Den anden (II) elueringsvæske bestod af toluen:acetone:ammoniumhydroxidopløsning (standardens pkt. 4.3.13) 100:20:0,2 (volumenprocent).

Ved denne sidste metode er det muligt at screene for tilstedeværelsen af ETU der som allerede nævnt ifølge litteraturen anvendes som accelerator i chloroprenrecepter.

Tyndtlagspladerne der har været anvendt til analysen er Merck (artikel 1.11798) 20 x 20 cm Silica gel 60 F 254 med koncentrationszone. Der påsættes 5 µl af de opløsninger og standarder hvis fremstilling beskrives nedenfor. Efter eluering afdamper elueringsvæsken i stinkskab inden visuel vurdering.

Pladerne er først gransket under UV-lys og siden efter nedsænkning i chromatografikammer med jodkrystaller. Resultaterne fra de jodbehandlede plader er fotodokumenteret.

De anvendte referencestoffer ved den tyndtlagschromatografiske screening fremgår af Tabel 4.1:

Tabel 4.1 Anvendte referencer ved TLC-screeningen

Prøvemærke	CAS-nummer	Forkortelse	Kemisk betegnelse
A	26603-23-6	ODPA	Oktylet diphenylamin
B	-		Bisdiphenylamin
C	-	DPPD	N,N'-diphenyl- p-phenylenamin
D	-	6PPD	(1,3-dimethyl-butyl) N'-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin
E	101-72-4	IPPD	N'-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin
F	-	BPH	2,2'-methylen-bis(4-methyl-6-tert-butyl-phenol)
G	96-45-7	ETU	Ethylthiourinstof/ Imidazolin-2-thion

Referencestofferne A, B, C, D, E og F blev opløst i dichlormethan som 1 % opløsninger (0,1 g i 10 ml). Referencestof G (ETU) blev opløst i methanol (0,1 g i 10 ml) og fortyndet 1:4 i dichlormethan. Referencestof A (ODPA) blev yderligere fremstillet i 2 % og 5 % styrke (0,2 g og 0,5 g i 10 ml målekolbe) af hensyn til den semikvantitative vurdering.

4.2.4 Estimerede detektionsgrænser

Detektionsgrænser for de forskellige analyseteknikker er meget afhængig af hvilke forbindelser der analyseres for, interfererende komponenter samt hvilken metode der anvendes. I Tabel 4.2 angives erfaringsbaserede og typiske detektionsgrænser for de anvendte analysemetoder.

Tabel 4.2 Erfaringsbaserede detektionsgrænser

Stof	Detektionsgrænse	Usikkerhed % rel.
Grundstofanalyse ved røntgenanalyse	0,0005 %w/w	10
Antiældningsmidler ved TLC	0,05 % w/w	20
Phthalater	0,2-1 µg/g	10
Organiske forbindelser ved GC/MS	0,001 %w/w	10

For headspaceanalysen der har været anvendt til screeningen for de mere flygtige bestanddele af gummiet, er der foretaget en kvantitativ/semikvantitativ bestemmelse af mængden af udvalgte enkeltkomponenter der er bestemt ved analysen ved eksponeringstemperaturen på 100 °C og 2 timers eksponeringstid. Resultaterne fremlægges og diskuteres under resultatafsnittet.

4.3 Resultater af screeningen

4.3.1 Røntgenanalysen

Røntgenanalysen giver et godt overblik over hvilke grundstoffer der indgår i chloroprengummiet (fra aluminium og opefter i atomvægt). Metoden er egnet til at screene for tungmetaller i gummiet, eksempelvis bly og nikkel, men også grundstoffer der indgår i evt. miljøproblematiske stoffer, såsom tin i organotinforbindelser og arsen i arsentrioxid, vil give sig til kende ved analysen. Endvidere vil man kunne få et mål for indholdet af selve chloroprenrågummiet i produktet og andre elementer som svovl, zink, calcium, magnesium, aluminium og silicium der typisk indgår i de tilsætningsstoffer der indgår i en chloroprenrecept.

Resultaterne fra røntgenscreeningsanalysen fremgår af Tabel 4.3 og Tabel 4.4.

Tabel 4.3 Resultater af røntgenanalyse (vægtprocent)

Prøve /mærke	Mg	Al	Si	Cl	S	Ca	Ti	Fe	Zn	Ni	Cr
Knæbandage /1	0,53	0,025	0,070	7,0	1,3	1,2	< 0,003	0,013	0,90	0,013	< 0,003
Underbendsbe- skyttelse /2	0,75	0,65	1,0	12	2,3	0,31	0,020	0,054	0,59	0,063	< 0,003
Dykkerhandsker / 3	0,048	0,63	0,71	0,0037	0,81	5,6	0,030	0,034	0,60	< 0,003	< 0,003
Dykkerhætte /4	1,1	0,11	0,44	9,7	1,9	0,030	< 0,003	0,038	1,1	0,053	< 0,003
Dykkersokker /5	0,10	0,048	0,11	1,9	0,81	9,2	0,021	0,012	0,68	< 0,003	< 0,003
Waders /6	1,4	0,97	2,8	1,8	1,2	2,6	0,051	0,13	0,34	< 0,003	< 0,003
Dykkerhandsker / 7	0,21	1,9	2,7	0,029	1,0	2,0	0,082	0,17	0,97	< 0,003	< 0,003
Dykkerdragt semivåd / 8	0,78	0,015	0,11	14	2,6	2,6	< 0,003	0,005	1,4	0,048	< 0,003
Chloropren- rågummi / 9	6,1	1,2	5,2	34	0,18	0,10	0,018	0,077	< 0,003	< 0,003	< 0,003

Prøverne 3, 7 og 9 blev endvidere analyseret på overfladen og nr. 3 og 7 indvendigt efter ny opskæring (Tabel 4.4).

Tabel 4.4 Resultater af røntgenanalyse (vægtprocent)

Prøve /mærke	Mg	Al	Si	Cl	S	Ca	Ti	Fe	Zn	Ni	Cr
Dykkerhandsker / 3	0,053	0,67	0,74	0,0053	0,85	5,7	0,033	0,035	0,60	< 0,003	< 0,003
3 (overflade inderside)	0,0045	0,0010	0,0021	0,52	0,097	0,67	0,036	0,008	0,17	< 0,003	0,0067
TI 5 mm Dive Gloves /7	0,19	1,7	2,5	0,028	0,98	1,8	0,072	0,14	0,81	< 0,003	< 0,003
7 (overflade inderside)	0,023	0,043	0,075	0,88	0,15	0,26	0,13	0,037	0,27	< 0,003	0,0087

Øvrige grundstoffer blev ikke detekteret.

Detektionsgrænse: 0,003 % w/w.

Resultaterne for overflader medtager en ukendt mængde af indholdet i selve gummi, idet overfladelaget (tekstil) er tyndt.

Det er bemærkelsesværdigt at to af produkterne ud af de otte indkøbte kun indeholder spor af grundstoffet chlor. Det gælder for de to typer dykkerhandsker nr. 3 og 7. Det betyder at selv om produkterne er indkøbt som neoprenprodukter, er det en anden gummitype der har været anvendt ved fremstillingen af handskerne. Som nævnt under afsnit 3 "Indkøbte/anskaffede prøver" har importørerne af de to handsketyper ikke kunnet nå frem til en egentlig forklaring på hvorfor handskerne ikke indeholder neopren.

Det kunne evt. være en opskummet EPDM-gummi da denne gummitype er meget vejrbestandig og meget brugt i gummiindustrien.

Det skal dog påpeges at det ikke er bevist at det drejer sig om EPDM-gummi. Men da prøverne begge indeholder grundstofferne svovl og zink som er karakteristiske stoffer for svovlvulkaniserede gummityper, tyder tilstedeværelsen af disse grundstoffer i hvert fald på at man anvender en anden gummitype end chloropren i disse handsker.

I de prøver hvor chlorindholdet er påfaldende lavt (dykkersokker og waders), kan der også ud fra indholdet af zink og svovl gættes på at chloropren anvendes sammen med en anden gummitype. Det skal tilføjes at chloropren hører til de mellemdele gummityper, og at der derfor vil være en besparelse ved at bruge billigere gummityper som EPDM og SBR.

Det understøttes af nedennævnte betragtninger som er baseret på at chloropren har sumformlen C_4H_5Cl hvis den fremstilles ud fra polymerisation af 2-chlor-1,3-butadien alene. Indholdet af chlor i polymeren vil da være 40,1 % w/w beregnet ud fra sumformlen.

For svovlmodificerede typer vil chlorindholdet være lavere på grund af de indbyggede polysulfidgrupper.

En prøve af chloropren rågummi modtaget fra en dansk gummifabrik viser et indhold af chlor ved røntgenanalysen på 34 % w/w . Det kunne passe på en svovlmodificeret type omend svovlindholdet er lavt.

Tager man herefter udgangspunkt i den standardreceptur der er anført i bilag B, er indholdet af chloropren i denne recept 45,5 % w/w. Det svarer til en chloroprentype som den der er kørt som reference(prøve 9) (prøven fra gummifabrikken), til at indholdet af chlor i en dykkerdragt skulle ligge på ca. 15,5 % ud fra sumformlen for chloropren.

For dykkersokkerne og waders (nr. 5 og 6) viser røntgenanalysen et indhold på 1,9 og 1,8 % w/w chlor. Det svarer til et indhold af chloroprenrågummi i recepten på kun ca. 6-7 % w/w hvis der tages udgangspunkt i referenceprøven på de 34 % chlor og dykkerdragtrecepten i Bilag B.

Der er god overensstemmelse med det chlorindhold der er fundet i prøve 2 (underbensbeskyttelse) og prøve 8 (dykkerdragt) på henholdsvis 12 og 14 % w/w i forhold til en standardrecept.

Prøve 1 (knæbandage) og prøve 4 (dykkerhætte) har et chlorindhold på henholdsvis 7,0 og 9,7 % w/w hvilket stadig tyder på et pænt og ikke atypisk indhold af chloropren i recepterne.

Med hensyn til produkterne med det lave chlorindhold har der været rettet henvendelse til DuPont Dow Elastomers og Nordica Elastomers. Resultatet af drøftelserne med sidstnævnte som DuPont Dow Elastomers henviste til var at man ikke kunne pege på et typisk chlorindhold i et chloroprenprodukt, idet andre gummityper også kunne indeholde chlor, eksempelvis CSM (chlorsulfoneret polyethylen).

Men det blev oplyst at i dykkerkredse er Neopren synonymt med kvalitet, og at det kunne være årsagen til den misvisende varebetegnelse for produkter helt uden chlor. Endvidere blev der givet udtryk for at de produkter der indeholdt få procent chlor, måske var tilsat en lille mængde chloropren for at retfærdiggøre betegnelsen Neopren.

Med hensyn til tungmetaller må det konstateres at der ikke er fundet bly i et eneste af produkterne. Det er ellers kendt at blyoxid anvendes i stedet for zinkoxid som accelerator for særligt vandbestandige chloroprentyper.

Derimod er der fundet mindre mængder af nikkel i prøverne 1, 2, 4 og 8 (knæbandage, underbensbeskyttelse, dykkerhætte og dykkerdragt). Niveaue er på 0,01 % w/w til 0,06 % w/w. Det er karakteristisk at nikkel findes i alle de prøver der har et højt indhold af chlor (7-14 %). Nikkel findes ikke i reference råchloropren fra Codan Gummi. En mulig kilde til forureningen kunne tænkes at være sliddele fra mixeren hvor gummiblandingen fremstilles, idet der i dette procestrin er en meget intim kontakt mellem kammervæggen og rotorerne der kan være fremstillet i en stållegering med nikkel.

Nikkelindholdet er så lavt i gummi at det ikke findes sandsynligt at grænseværdien for nikkelafrigivelse for nikkelholdige produkter som har længere tids kontakt til huden på 0,5 µg pr. uge pr. cm² vil blive overskredet ved kontaktforsøg (Bekendtgørelse om nikkel, 2000). Det er således beregnet ud fra en målt vægtfylde på det opskummede chloropren på 0,11 g pr. cm³ at indholdet pr. cm² gummi af nikkel vil ligge på 1-6 µg totalt i de fire prøver hvor nikkel er konstateret.³

I prøve nr. 3 (dykkerhandske) blev der ved den gentagne analyse fundet chrom i en mængde på 0,0067 % w/w på overfladen af det indvendige tekstil. For den anden testede handske blev der ligeledes fundet chrom i mængder på 0,0087 % w/w for prøve 7 dykkerhandsker. Det er lokaliseret til tekstilet og ikke til gummi.

Der knytter sig bortset fra magnesiumindholdet ikke særlige kommentarer til de øvrige grundstoffer der er bestemt, idet de som nævnt indledningsvis alle kan stamme fra fyldstoffer der sættes til gummi. Magnesium indgår i form af oxid i en chloroprengummirecept. Det sker for at sikre at gummi ikke anvulkaniserer (dvs. vulkaniserer i utide) som følge af fraspaltning af chlorbrinte. Magnesiumoxidet fungerer således som syrefanger.

Det må bemærkes at magnesium indgår i størst mængde i de produkter der har et højt chlorindhold på nær waders der med et indhold på 1,4 % w/w

³ Det er sent i projektforløbet konstateret at nikkelsaltet af dimetyldithiocarbaminsyre eller dibutyldithiocarbaminsyre i visse gummirecepter finder anvendelse som effektiv antiozonant (R. Kuschel, Rubber Handbook). Der er derfor i "real life"-dykkerekspperimentet målt for nikkelafrigivelse på baggrund af den nye viden.

ligger i top. Da indholdet af silicium også er højt for waders, tyder det på at man har tilsat fyldstoffet magnesiumsilikat til dette produkt.

Det skal sluttelig bemærkes at der ikke er fundet spor af grundstoffet tin i produkterne. Der er således på baggrund af røntgenscreeningen ingen indikation af at der skulle have været anvendt organotinforbindelser i de undersøgte produkter som mug- og skimmelhæmmer.

4.3.2 GC/MS headspaceanalysen

GC/MS headspaceanalysen er blevet gennemført ved 100 °C. Det er naturligvis langt over brugstemperaturen for produkterne men det er en hensigtsmæssig testtemperatur til bestemmelse af hvilke flygtige forbindelser, der findes i gummi.

I alle undersøgte prøver fandtes der afgangning af en række flygtige forbindelser i løbet af forsøgstiden på to timer.

Med hensyn til headspaceanalysen ved GC/MS blev der i alle prøver fundet en lang række forskellige organiske forbindelser som afgasses ved eksponeringstemperaturen på de 100 °C i løbet af forsøgsperioden på to timer. Dog blev kun den ene prøve af dykkerhandsker (prøve nr. 7) undersøgt ved screeningen, idet Teknologisk Institut udelod prøven af handske nr. 3 efter aftale med Miljøstyrelsen da den kun indeholdt chlor på sporniveau.

Chlorindholdet i dykkerhandske (prøve nr.7) var også ganske lavt, men analysen var udført da ovennævnte aftale blev indgået.

I Tabel 4.5 er det forsøgt at give et overblik over i hvilke prøver de forskellige stofkomponenter optræder i afgangningen og inden for hvilke stofgrupper.

Tabel 4.5 Resultater fra GC/MS-headspacescreening (

Prøvenummer		Knæbandage (1)	Underbensbeskyttelse (2)	Dykkerhætte (4)	Dykkersokker (5)	Waders (6)	Dykkerhandsker (7)	Dykkerdragt (8)
Komponent ⁴	CAS nummer							
Lavtkogende svovlholdige stoffer og gasarter								
Carbonylsulfid	463-58-1	5	5					
Carbondisulfid	75-15-0		3				4	1
Isobutylene	115-11-7			4				
Organiske syrer								
Eddikesyre	64-19-7			4				
Isocyanater og isothiocyanaater								
Ethylisocyanat	109-90-0		4			4	4	
Ethylisothiocyanaat	542-85-8	4	3	4	2			

⁴ De fundne organiske forbindelser er kun detekteret i de produkter hvor de er tildelt en karakter fra 1-5. Tallene angiver en relativ fordeling af toppene i chromatogrammerne. Tallet 1 angiver at koncentrationen er høj i forhold til de øvrige toppe. Tallet fire og fem angiver at koncentrationen er relativt lille i chromatogrammet.

Prøvenummer		Knæbandage (1)	Underbensbeskyttelse (2)	Dykkerhætte (4)	Dykkersokker (5)	Waders (6)	Dykkerhandsker (7)	Dykkerdragt (8)
Komponent ⁵	CAS nummer							
Alifatiske aminer								
Diethylamin	109-89-7		4	4	4		4	2
Dibutylamin	111-92-2	3	4	2				
Dicyclohexylamin	101-83-7				4			
Aldehyder og ketoner								
Butanal	123-72-8		4	4				
Isophoron	78-59-1						2	
Hexanal	66-25-1		4					4
2-butanon	78-93-3					4		
Glykoller og derivater								
Propylenglycol	504-63-2	4						4
Diethylenglycol	111-46-6			3	2			
Diethylenglykol monoacetat	-				4			
Dipropylenglykol monomethylether	20324-32-7 13429-07-7						2	
Aromatiske kulbrinter								
Toluen	108-88-3	4	4	4		1	4	4
Xylener						4	4	4
Naphtalen	91-20-3							
Aromatiske aminer og phenoler								
Anilin	62-53-3	3	4	2			2	3
BHT	128-37-0					4		
Di-BHT	489-01-0	4		4		4		
Phenol	108-95-2					4	2	
4-tert-butylphenol	98-54-4					4		
Chlorerede opløsningsmidler								
Perchlorethylen						4		
Formamid derivater								
Dimethylformamid	68-12-2					5		
Diethylformamid							4	4
Dibutylformamid	761-65-9	4	4	4			4	4
Urinstofderivater								
N,N-diethylurinstof	634-95-7		4					4
N,N'-diethylurinstof	623-76-7	4	4					4
Diverse								
2,2,4-trimehtyl-1,3-propandiol diisobutytrat	6846-50-0	4						
Diisobutylsuccinat	925-06-04	4						
1,6-Dichlor-1,5-dicyclooctadien	29480-42-0		4					4
2-Phenoxyethanol	122-99-6					4		

Der ses endvidere en mindre afgasning af kulbrinter fra alle prøverne. Afgasningen er størst fra prøve 2 (underbensbeskyttelse) og prøve 4 (dykkerhætte). Afgasningen fra prøverne 1 knæbeskyttelse og 2 (underbensbeskyttelse) samt prøverne 6 (waders) og 8 (dykkerdragt) består

⁵ De fundne organiske forbindelser er kun detekteret i de produkter hvor de er tildelt en karakter fra 1-5. Tallene angiver en relativ fordeling af toppene i chromatogrammerne. Tallet 1 angiver at koncentrationen er høj i forhold til de øvrige toppe. Tallet fire og fem angiver at koncentrationen er relativt lille i chromatogrammet.

primært af kulbrinter med 15-20 kulstofatomer (prøve 6 dog 12-20 kulstofatomer), dog er der nogle forskelle mellem prøverne i den nøjagtige sammensætning af kulbrinteafgasningen.

Afgasningen fra prøve 4 (dykkerhætte) og prøve 5 (dykkersokker) er af en anden type og består af 2 fraktioner. Den ene fraktion er isomere af dodecylbenzen, mens den anden fraktion er isomere af butyleret dodecylbenzen. De isomere dodecylbenzener synes primært at være forgrenet omkring den benzylliske position.

Som supplement til inddelingen efter en skala fra 1-5 som er sket ud fra antal counts pr. chromatografisk top, er der foretaget en kvantitativ/semikvantitativ bestemmelse af afgasningsniveauet for et repræsentativt udvalg af de stoffer der er detekteret i screeningsanalysen. Resultaterne fremgår af Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Afgasningsniveauer fra gummiprøver opvarmet 2 timer ved 100 °C

Komponent	detektionssgrænser ⁶	Prøve 1 Knæ- bandage	Prøve 2 Underbens- beskyttelse	Prøve 4 Dykkerhætte
Carbonylsulfid ⁷	0,5 µg/g	1,5 µg/g	2,3 µg/g	4,0 µg/g
Carbondisulfid	0,5 µg/g	- ⁸	1,7 µg/g	-
Ethylisothiocyanat ⁷	0,5 µg/g	0,7 µg/g	1,0 µg/g	0,6 µg/g
Diethylamin	1 µg/g	-	1,8 µg/g	3,6 µg/g
Dibutylamin ⁹	0,5 µg/g	0,9 µg/g	0,5 µg/g	2,1 µg/g
Toluen	0,1 µg/g	0,1 µg/g	0,4 µg/g	0,1 µg/g
Anilin	0,1 µg/g	0,4 µg/g	< 0,1 µg/g	1,1 µg/g
Phenol	0,1 µg/g	-	-	-

Tabel 4.6 fortsat

Komponent	Prøve 5 Dykkersokker	Prøve 6 Waders	Prøve 7 Dykkerhandske r	Prøve 8 Dykkerdragt
Carbonylsulfid ⁷	< 0,5 µg/g	< 0,5 µg/g	< 0,5 µg/g	2,1 µg/g
Carbondisulfid	- ⁸	< 0,5 µg/g	< 0,5 µg/g	7,3 µg/g
Ethylisothiocyanat ⁷	3,3 µg/g	1,6 µg/g	0,7 µg/g	< 0,5 µg/g
Diethylamin	2,0 µg/g	-	< 1 µg/g	9,3 µg/g
Dibutylamin ⁹	-	-	-	-
Toluen	-	21 µg/g	0,2 µg/g	0,2 µg/g
Anilin	-	-	0,4 µg/g	0,5 µg/g
Phenol	-	0,2 µg/g	0,8 µg/g	-

De generelle afgasningsniveauer af øvrige forbindelser må vurderes til at være omkring 1 µg/g (1 ppm) eller lavere.

⁶ Detektionsgrænsen er sat som den nedre grænse hvor en "fornuftig" kvantitativ værdi kan bestemmes.

⁷ Indholdet er semikvantitativt bestemt i forhold til carbondisulfid. For carbonylsulfid betyder dette at de anførte værdier formentlig er maksimumværdier, mens det ikke umiddelbart er muligt at vurdere om værdierne for ethylisothiocyanat er minimum- eller maksimumværdier.

⁸ Et minus (-) betyder ikke-detekteret

⁹ Indholdet er semikvantitativt bestemt i forhold til diethylamin. Da det erfaringsmæssigt vides at responsfaktorerne for en given forbindelsestype stiger som funktion af antallet af methylen grupper (op til en vis grænse), må det anførte niveau betragtes som en maksimumværdi. Den lavere kvantiseringsgrænse skyldes en bedre chromatografi af dibutylamin i forhold til diethylamin.

For isophoron er niveauet dog ca. 3 µg/g, for glykoller er det på 3 – 6 µg/g og for toluen i nr. 6 waders på 21µg/g. Dette sidste resultat er langt den højeste værdi for de identificerede stoffer i afgangningen.

Mange af de kemiske stoffer der er fundet i afgangningen er fundet ved undersøgelse af andre gummityper, hovedsagelig EPDM-gummi. Det gælder således nedbrydningsprodukter fra thiuramdisulfider som er meget anvendt ved svovlvulkanisering af gummi (men ikke chloropren). Dog anvendes thiuramer ved fremstilling af de svovlmodificerede chloroprentyper til at styre indbygningen af svovl.

Det er kendt både fra litteraturen (Rubber Fume, R. Badura) og fra Teknologisk Instituts egne undersøgelser at termisk nedbrydning af thiuramdisulfider fører til dannelse af carbonylsulfid, carbondisulfid, sekundære aminer, urinstoffer og thiourinstoffer, isothiocyanoater og formamider. Tilsvarende må det forventes at isothiocyanoaterne ved reaktion med zinkoxid kan omdannes til isocyanoater. Antiældningsmidler kan give anledning til dannelse af ketoner. Det vides også at der kan ske afgangning af anilin fra gummivulkanisater. Det kan stamme fra antiældningsmidler.

Niveauet af afgangning fra chloroprenprodukterne i nærværende undersøgelse er ikke højere end det Teknologisk Institut har konstateret for andre gummityper end chloropren (hovedsagelig EPDM).

4.3.3 GC/MS-analysen på ekstrakt

Nedenfor er angivet resultatet af GC/MS-screeningen af dichlormethan-/isopropanolekstrakterne fra de undersøgte prøver af chloroprenprodukter. Til forskel fra GC/MS-headspaceanalyserne er der i denne analyse tale om bestemmelse af stoffer i selve produktet.

Tabel 4.7 Resultatet af GC/MS-screeningen af dichlormethan-/isopropanolekstrakterne¹⁰

Komponent	CAS-nr.	Knæbandage (1)	Underbensbeskyttelse (2)	Dykkerhandsker (3)	Dykkerhætte (4)	Dykkersokker (5)	Waders (6)	Dykkerhandsker (7)	Dykkerdragt (8)
Antiældningsmidler									
ODPA	26603-23-6	+	+	-	+	+	+	+	+
Tert-butylphenol	585-34-2	-	Spor	Spor	-	-	Spor	-	-
BHT	128-37-0	-	Spor	+	-	+	+	-	+
2,6-di-tertbutyl-4-methoxyphenol	498-01-0	-	-	-	Spor	-	Spor	-	-
Phenylethylphenol	4237-44-9	-	-	-	Spor	Spor	+	Spor	-
Bisphenylethylphenol	2769-94-0	-	-	-	-	-	+	-	-
Blødgøringsmidler									
DEHP	117-81-7	Spor	-	Spor	-	-	-	+	-
Dibutylphthalat	84-74-2	Spor	-	+	-	+	-	-	-
Isocyanoater									
Ethylisothiocyanoate	542-85-8	Spor	Spor	Spor	Spor	Spor	Spor	-	-

¹⁰ Et "+" betyder at komponenten er fundet i et forventet koncentrationsområde.
Et "-" betyder ikke-påvist.
"Spor" betyder at stofferne er konstateret i relativt lave koncentrationer.

Komponent	CAS-nr.	Knæbandage (1)	Underbensbeskyttelse (2)	Dykkerhandsker (3)	Dykkerhætte (4)	Dykkersokker (5)	Waders (6)	Dykkerhandsker (7)	Dykkerdragt (8)
Alifatiske aminer									
Methenamin	100-97-0	-	-	+	-	-	-	-	-
Aldehyder og ketoner									
Isophoron	78-59-1	-	-	-	-	-	-	Spor	-
Aromatiske kulbrinter									
Toluen	108-88-3	Spor	Spor	-	Spor	-	Spor	Spor	-
Ethylbenzen	100-41-4	-	-	-	-	-	Spor	Spor	-
Xylener	-	-	-	-	-	-	Spor	Spor	-
Aromatiske aminer og phenoler									
Anilin	62-53-3	Spor	-	-	Spor	-	-	Spor	-
Phenol	108-95-2	-	-	-	-	-	-	Spor	-
Formamidderivater									
Dibutylformamid	761-65-9	Spor	Spor	-	Spor	-	-	Spor	-
Diverse									
Diisobutylsuccinat	985-06-4	+	-	-	-	-	-	-	-
2-phenoxyethanol	122-99-6	-	-	-	-	-	Spor	-	-

Resultatet af GC/MS-screeningen understøtter fundet af nogle af de nedbrydningsprodukter fra acceleratorer og antiældningsmidler der allerede er identificeret ved headspaceanalysen, eksempelvis ethylisothiocyanat, dibutylformamid og BHT. Antallet af identificerede stofkomponenter er dog væsentligt lavere.

Metoden har det fortrin at den giver supplerende oplysninger om tungtflygtige komponenter i form af blødgøringsmidler og antiældningsmidler.

Således er der supplerende konstateret tilstedeværelse af phthalatblødgøreren DEHP i prøverne nr. 1 (knæbandage), nr. 3 (dykkerhandsker) og nr. 7 (dykkerhandsker). Mængderne i 1 og 3 er på sporniveau hvorimod koncentrationerne i nr. 7 (dykkerhandsker) er væsentlig over sporniveau. Der er fundet dibutylphthalat i prøverne nr. 1 (knæbandage), nr. 3 (dykkerhandsker) og nr. 5 (dykkersokker). I prøve 1 er der tale om spor, mens der er mængder væsentligt over sporniveau i prøve 3 (dykkerhandsker) og nr. 5 (dykkersokker).

Det har ikke været muligt at analysere for chlorparaffiner i prøverne på grund af indhold af blødgørere i form af mineralske olier. Omvendt tyder det meget lave indhold af chlor i røntgenscreeningen ikke på at der indgår chlorparaffiner i produkterne.

Selv i de få prøver hvor chlorindholdet nærmer sig det forventede niveau for en typisk chloroprenrecept, er indholdet ikke så højt at der vil være særlig mistanke om indhold af chlorparaffiner.

Der er fundet ODPa som er et antiældningsmiddel i alle prøver på nær prøven af handsker nr. 3.

4.3.4 TLC-screeninger

Resultaterne af TLC-screeningerne er vist i Tabel 4.8. Metoden har været benyttet til at screene for indhold af antiældningsmidler og ETU (ethylthiourinstof).

Tabel 4.8 Resultaterne af TLC-screeningerne

Standarder		A ODPA	B Bisdi- phenyl- amin	C DPPD	D 6PPD	E IPPD	F BPH	G ETU
Prøve nr.	Prøvebenævnelse							
1	Knæbandage	+	*	-	-	-	-	-
2	Underbensbeskyttelse	+	*	-	+	+	-	-
3	Dykkerhandsker	-	-	-	-	-	-	-
4	Dykkerhætte	+	*	-	-	-	-	-
5	Dykkersokker	-	-	-	-	-	-	-
6	Premium neoprene waders	+	*	-	-	-	-	-
7	Dykkerhandsker	+	*	-	-	+	-	-
8	Dykkerdragt	+	*	-	-	+	-	-

Karaktererne er således at "+" betyder påvist og "-" betyder ikke-påvist. En stjerne * betyder at TLC-metoden ikke kan skelne mellem ODPA og Bisdiphenylamin. Når plus er sat på ODPA, skyldes det at det er denne stofkomponent GC/MS verificerer i prøverne.

Det er ved den tyndtlagschromatografiske screening bekræftet at der er tilsat antiældningsmidler i form af enten ODPA eller bisdiphenylamin (reference A og B). Koncentrationen i prøverne er ud fra kørsel af standarder af A i forskellig koncentration vurderet til at ligge på ca. 0,5 % w/w i gummi.

Der er ikke fundet ODPA i prøve 3 (dykkerhandsker) og i nr. 5 (dykkersokker). Der var positivt fund af ODPA i GC/MS-analysen for de samme produkter hvor det var konstateret ved TLC-screening og yderligere i prøve nr. 5.

Der er opnået positivt resultat for tilstedeværelsen af 6PPD i prøve 2 (underbensbeskyttelse). For prøve 2 (underbensbeskyttelse), prøve 7 (dykkerhandsker) og prøve 8 (dykkerdragt) er der positivt resultat for IPPD.

Koncentrationsniveauet for disse antiældningsmidler er væsentligt lavere end for ODPA og er næppe over 0,1 % w/w.

Der er ikke konstateret tilstedeværelse af ETU i en eneste af prøverne under screeningen.

Det er kendt fra litteraturen at ETU under vulkaniseringsprocessen af chloropren omdannes til dets tilsvarende urinstof (uden svovl) (Röthenmeyer).

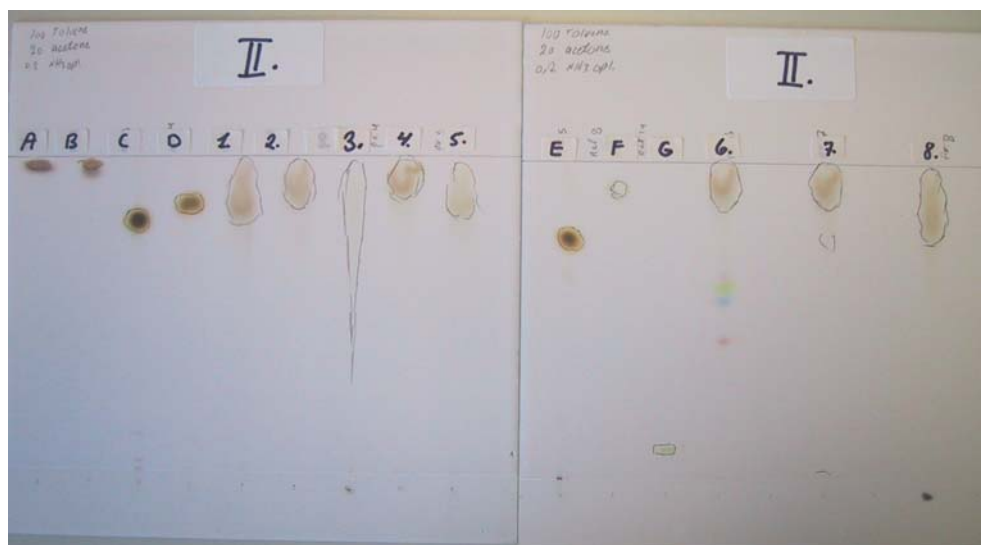


Foto 4-1 Eksempel på TLC i elueringsystem II af referencestoffer og ekstrakter af prøver efter fremkaldelse med jod.

5 Migrationsundersøgelser

5.1 Udvalgte chloroprenprodukter til migrationsundersøgelsen

Efter aftale med Miljøstyrelsen er følgende produkter udvalgt til yderligere migrationsundersøgelse:

Tabel 5.1 Udvalgte produkter

Produktbetegnelse	Prøvenummer
Knæbandage	1
Dykkerhætte	4
Waders	6
Dykkerhandsker	7
Dykkerdragt, Semivåd	8

Prøverne nr. 1, 4 og 8 har alle et forventet chlorindhold i sammenligning med offentliggjorte chloroprenrecepturer. Prøve 6 har et ganske lavt chlorindhold i forhold til standardrecepturer, og prøve 7 har som tidligere nævnt et chlorindhold på sporniveau selv om disse dykkerhandsker som allerede tidligere nævnt markedsføres som neopren og dermed chloroprenbaserede handsker.

5.2 Metodebeskrivelser for migrationsundersøgelserne

5.2.1 Indledende forsøg til fastlæggelse af endelig forsøgsplan

Da det ud fra screeningsanalyserne kunne forudses at de koncentrationer af organiske stoffer der skulle bestemmes ved korttidseksponeringer i migrationsanalyserne, ville være meget lave, blev det besluttet at vælge to af produkterne ud til indledende tests. Valget faldt på prøve nummer 1 (knæbandage) og prøve 6 (waders). Knæbandagen blev valgt da den repræsenterede et typisk chloroprenprodukt, og fordi temperaturen under sportsudøvelse måtte forventes at blive forholdsvis høj. For prøve 6 var der konstateret et relativt højt indhold af toluen i forhold til de øvrige prøver ved headspaceanalysen.

Følgende eksponeringsbetingelser blev valgt ud for de to produkter:

Tabel 5.2 Eksponeringsbetingelser

Produkt	Prøvenummer	Eksponerings-tid timer	Eksponerings-temperatur °C	Kontaktmedie
Knæbandage	1	2	37	Kunstig sved
Waders	6	6	37	Kunstig sved

Eksponeringstemperaturen er sat til normal legemestemperatur hvilket må betragtes som en forholdsvis høj temperatur i forhold til normal hudtemperatur. Der blev anvendt samme GC/MS-analysebetin-gelser på chromatografen som ved screeningsanalysen på ekstrakter. Den kunstige sved blev fremstillet efter forskrift i litteraturen (DS/EN 1811).

Eksponeringsbetingelserne og prøveforberedelse var som følger:

Der udklippes og vejes et stykke af produktet i størrelsesordenen 1,5 g til analyse. Prøven anbringes i et 250 ml glas med teflonbelagt skrue-låg i kontakt med 50 ml kunstig sved. Gummiet holdes nede ved hjælp af et metaltrådnæt.

Glasset forsynes med låget og anbringes i ultralydsbad ved eksponeringstemperaturen i den anførte tid. Der foretages opkoncentrering ved Solid Phase Micro Extraction (SPME) i headspacen, og denne desorberes ved analysen. Herefter fjernes gummiet fra kontaktmediet efter at være udsat for en pumpende fysisk belastning ("massering"). Påvirkningen har til formål at pumpe kontaktmediet ud af selve gummiet før analysen. Efter fjernelse af gummiet ekstraheres kontaktmediet med dichlormethan. Der foretages GC/MS-analyse direkte af ekstraktet.

Resultatet af analysearbejdet viser at der ikke opnås supplerende information fra SPME, og det vælges derfor at fortsætte analysearbejdet ved alene at analysere på dichlormethan ekstraktet.

Resultaterne af de indledende forsøg er følgende:

Metode A: SPME-GC/MS

Der er fundet indhold af toluen i prøve 6 (waders). Indholdet er kvantiseret over for toluen-d8 og er bestemt til 3,1 µg/g. I prøve 1 (knæbandage) kunne der ikke måles signifikante indhold af flygtige organiske komponenter.

Metode B: GC/MS af dichlormethanekstrakterne

Der er identificeret to forskellige stoffer i de undersøgte migrationsvæsker. Analyseresultaterne er gengivet i Tabel 5.3.

Tabel 5.3 Analyseresultater fra metode B¹¹

Komponent	CAS-nr.	Nr. 1 (knæbandage)	Nr. 6 (waders)
		[µg/g]	[µg/g]
Dibutylformamid	761-65-9	4,5	-
Butylbenzensulfonamide	3622-84-2	0,52	0,68
Rt:11,04	-	-	1,1
Rt:11,36	-	0,39	-
Rt:11,50	-	0,83	1,1
Rt:12,24	-	0,68	-
Rt:12,44	-	-	5,2

Identifikation er foretaget ved søgning i NIST MS-bibliotek.

5.2.2 Endelige migrationsforsøg

På baggrund af de indledende migrationsforsøg blev de egentlige migrationsanalyser iværksat. Forsøgene er gennemført under forskellige kontaktbetingelser efter aftale med Miljøstyrelsen. Forsøgene har først omfattet analyse for migrerende stoffer til simulanten enten i form af kunstig sved eller kunstigt havvand. Det kunstige havvand er fremstillet efter en i litteraturen givet recept (Standard Methods).

Efterfølgende er selve prøverne analyseret kvantitativt for indhold af migranterne efter ekstraktion med dichlormethan.

De gaschromatografiske betingelser er identiske med dem der tidligere er listet under metodebeskrivelsen i afsnit 4.2.2.2.

¹¹ ”-” betyder under detektionsgrænsen, 0,1 µg/g.

Resultaterne af forsøg og analyser fremgår af Tabel 5.4.

Tabel 5.4 analyseresultater

Kemisk forbindelse	CAS nr.	Nr. 1 Knæbandage		Nr. 4 Dykkerhætte		Nr. 6 Waders		Nr. 7 Dykkerhand- sker		Nr. 8 Dykkerdragt semivåd	
		µg/g	µg/cm²	µg/g	µg/cm²	µg/g	µg/cm²	µg/g	µg/cm²	µg/g	µg/cm²
Aldehyder og ketoner											
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-one (isophoron)	78-59-1									0,15	0,011
Aromatiske kulbrinter											
Toluen	108-88-3					0,12	0,0046				
Aromatiske aminer og phenoler											
Phenol	108-95-2							0,90	0,062		
Formamidderivater											
N,N-Dibutylformamid	761-65-9	4,9	0,22	0,48	0,031					0,27	0,020
Urinstofderivater											
N,N`-diethylthiourea	105-55-5					1,8	0,074				
Andre											
Butylbenzensulfona mid	3622-84-2	0,50	0,023			0,64	0,026				

Der er benyttet følgende eksponeringsbetingelser ved den anvendte migrationsmetode:

Nr. 1 Knæbandage: 37 °C, 2 timer, kunstig sved.

Nr. 6 Waders: 37 °C, 6 timer, kunstig sved

Nr. 4 Dykkerhætte, 28 °C, 1½ time, kunstig havvand

Nr. 7 Dykkerhandsker: 28 °C, 1½ time, kunstig havvand

Nr. 8 Dykkerdragt semivåd, 28 °C, 1½ time, kunstig havvand

I tabellen er resultaterne angivet som migreret mængde pr. gram prøve og som migreret mængde pr. eksponeret areal. Resultaterne er angivet som middelværdien af to bestemmelser. Rådata findes i Bilag C.

Af tabellen ses at følgende stoffer er migreret:

- Isophoron fra dykkerdragten
- Toluen fra waders
- Phenol fra dykkerhandsker
- N,N-dimethylformamid fra knæbandage, dykkerhætte og dykkerdragt
- N-Butylbenzensulfonamid fra knæbandage og waders.

5.2.3 Kvantitative analyser af udvalgte stoffer i produkter

Det er efterfølgende valgt at analysere kvantitativt for nogle af stofferne i produkterne. Anilin er medtaget for at se i hvilket niveau stoffet forefindes i forhold til phenol.

Tabel 5.5 Analyser af komponenter i produkter

Stof	CAS-nr.	Nr. 1 Knæ- bandage µg/g	Nr. 4 Dykker- hætte µg/g	Nr. 6 Waders µg/g	Nr. 7 Dykker- handsker µg/g	Nr. 8 Dykker- dragt semivåd µg/g	Detektions- grænse µg/g
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-one (isophoron)	78-59-1	-	1,6	1,0	8,9	2,4	1
Toluen	108-88-3	2,1	-	74	-	9,8	1
Phenol	108-95-2	-	-	7,7	36	-	5
N,N-Dibutylformamid	761-65-9	240	18	7,2	5,5	12	5
N,N-diethylthiourea	105-55-5	-	-	160	-	110	20
Anilin	62-53-3	-	-	-	5,4	6,8	3

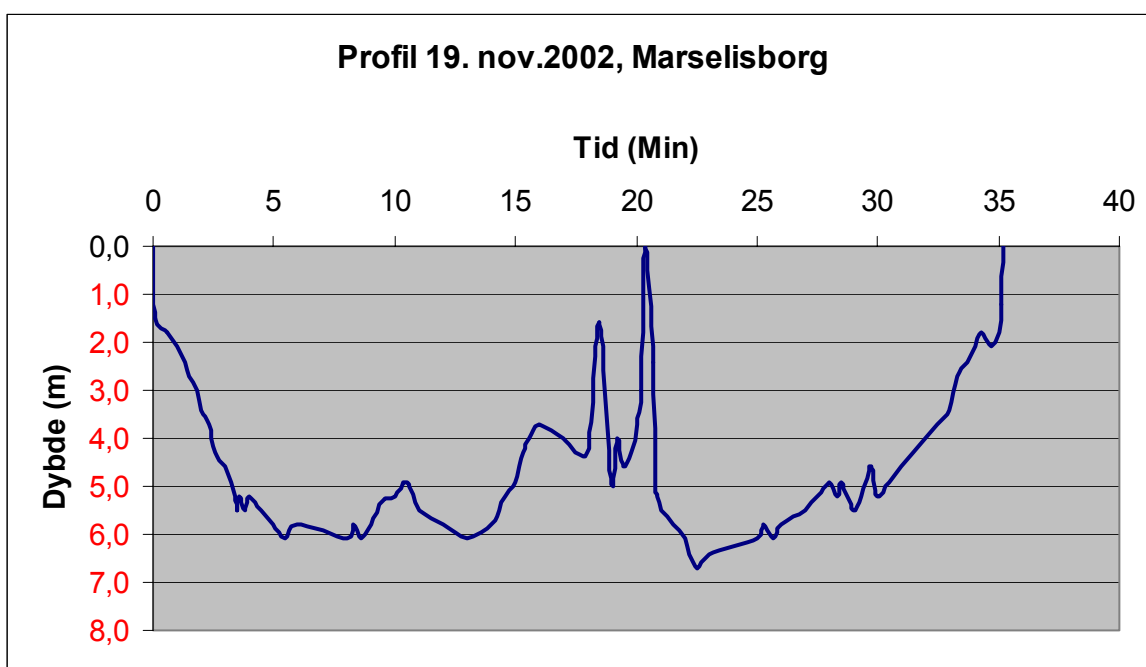
Ved sammenligning af Tabel 5.4 med Tabel 5.5 ses det at der som forventet er overensstemmelse mellem de højeste koncentrationer i migrationstestene og i produkterne. Dette gælder således for:

- Toluen i waders
- Phenol i handsker
- N,N-dimethylformamid i knæbandage
- N,N-diethylthiourea i waders.

6 "Real life"-eksponeringsforsøg

6.1 Forsøgsbeskrivelse

For at få en praksisnær vurdering af den reelle eksponering af potentielle migranter fra forbrugerprodukter i chloropren, indgår der et fuldskalaforsøg med erfaren fritidsdykker som afslutning på migrationsstudierne. Forsøget er gennemført ved dykning nær Marselisborg lystbådehavn, Århus hvor der er vanddybder op til 6-7 meter kort fra land. Der blev dykket af to omgange onsdag den 19. november 2003. Af grafen ses betingelserne for det ene dykkerforløb. Havtemperaturen var 8 °C, og temperaturen i vandet der senere blev tappet af dragten, lå på 18-20 °C.



Efter fasen med to gange dykning (65 minutter i alt) og ophold på land (90 minutter) blev dykkerdragten tømt for vand på stedet ved overførsel fra ærmer og ben til et rent bægerglas. Herfra blev vandet overført til rent glas med skruelåg. Dykkerdragten blev sat til afdrypning over nat med et rent bægerglas under benene på dragten. Dette afdryp blev kombineret med aftapningen på stedet. Den samlede mængde vand udgjorde 155 ml. Der blev udtaget en prøve af havvandet som reference til migrationsanalysen.



Foto 6-1 Uddykning efter 1. dyk

Vand fra sokkerne der også blev tømt på stedet for dykningen var så uklart at det blev besluttet kun at måle for nikkelindhold i dette vand (sokkerne var ikke nye).

6.2 Resultater fra migrationsundersøgelsen

Vandprøverne fra "real life"-eksperimentet blev analyseret for nikkelafgivelse og for afgivelse af organiske stoffer. Resultatet af analyserne er listet i nedenstående Tabel 6.1.

Omregnet til areal på basis af et samlet hudareal på 20.000 cm^2 fås følgende koncentrationer af de konstaterede migrerende stoffer pr. cm^2 hudareal: Isophoron $0,003 \text{ ng/cm}^2$, N,N-dibutylformamid $0,26 \text{ ng/cm}^2$, N,N-diethylthiourinstof $0,28 \text{ ng/cm}^2$ og nikkel på $0,74 \text{ ng/cm}^2$.

Sammenligner man med den i laboratoriet udførte migrationstest til kunstigt havvand må det konstateres at kun i "real life" forsøget konstateres der migration af N,N-diethylthiourinstof. Endvidere konstateres det at den afgivne mængde pr. areal enhed for de stoffer der blev bestemt i laboratorieforsøget er mindre end 1 ng/cm^2 for alle stofferne i "real life" eksperimentet. For de to stoffer der blev konstateret i laboratorieforsøget, nemlig Isophoron og N,N-dibutylformamid var resultaterne henholdsvis 11 ng/cm^2 og 20 ng/cm^2 altså langt højere. Det understreger relevansen i at gennemføre migrationsforsøg under så realistiske betingelser som muligt.

Tabel 6.1 analyseresultater af væske fra dykkerdragt efter dykkerforsøg

Tabel 6.1 Analyseresultater af væske fra dykkerdragt efter dykkerforbrug			
Kemisk forbindelse	CAS-nr.	Nr. 8 Dykkerdragt, dykkerforsøg µg/ml	µg totalt
Aldehyder og ketoner			
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-one (Isophoron)	78-59-1	0,039	6,045
Aromatiske kulbrinter			
Toluen	108-88-3	-	-
Aromatiske aminer og phenoler			
Phenol	108-95-2	-	-
Formamiderivater			
N,N-Dibutylformamid	761-65-9	0,33	51,15
Urinstofderivater			
N,N-diethylthiourea	105-55-5	0,36	55,8
Andre			
N-Butylbensensulfonamid	3622-84-2	-	-
Metaller			
Nikkel	7440-02-0	0,095	14,7

7 Vurdering af sundhedseffekter og risiko ved screeningsanalyse

7.1 Screening for sundhedseffekter af de konstaterede stoffer i chloropren

På baggrund af resultaterne fra de gennemførte screeningsanalyser blev der foretaget en indledende gennemgang af de konstaterede stoffers mulige sundhedsskadelige virkninger.

Analysen blev gennemført ved at kombinere stoffernes CAS-numre med oplysninger fra listen over farlige stoffer og anden let tilgængelig litteratur. For de stoffer hvor der ikke er fundet oplysninger, er egenskaberne vurderet ud fra beslægtede stofgrupper. Endvidere er der i et vist omfang taget hensyn til oplysninger i diverse nye undersøgelser.

I Tabel 7.1 er vist klassificeringen af de stoffer der er anført i listen over farlige stoffer. For stoffer der ikke er klassificeret, er der foretaget sammenligninger med klassificerede stoffer. Det stof der er foretaget sammenligning med, er anført i tabellen sammen med klassificeringen. Hvor der er foretaget sammenligninger, er dette angivet med **kursiv**.

Tabel 7.1 Screening af mulige sundhedsskadelige effekter

Komponent	CAS-nr.	Klassificering	Vurdering/bemærkninger
Lavtkogende svovlholdige stoffer og gasarter			
Carbondisulfid	75-15-0	F; R11 Xi; R36/38 T; R48/23 Rep 3; R62-63	Mistænkt reprotoksisk
<i>Carbonylsulfid</i>	<i>463-58-1</i>	<i>F; R11 Xi; R36/38 T; R48/23 Rep 3; R62-63</i>	<i>Stoffets struktur ligner carbondisulfid (CS₂ /COS) Mistænkt reprotoksisk</i>
Isobutylene	115-11-7	Fx; R12	-
Organiske syrer			
Eddikesyre	64-19-7	R10 C; R35	Ætsende
Isocyanater og isothiocyanoater			
<i>Ethylisocyanat</i>	<i>109-90-0</i>	<i>Fx; R12 T; R23/24/25 Xi; R36/37/38</i>	<i>Stoffets struktur ligner methylisocyanat, og det antages at ethyl- og methylforbindelsen har samme egenskaber. Giftig</i>
<i>Ethylisothiocyanoat</i>	<i>542-85-8</i>	<i>T; R23/25 C; R34 R43 N; R50/53</i>	<i>Stoffets struktur ligner methylisothiocyanoat, og det antages at ethyl- og methylforbindelsen har samme egenskaber. Giftig og ætsende</i>
Alifatisk aminer			
Dibutylamin	111-92-2	R10 Xn; R20/21/22	Sundhedsskadelig
Dicyclohexylamin	101-83-7	Xn; R22 C; R34 N; R50/53	Ætsende

Komponent	CAS-nr.	Klassificering	Vurdering/bemærkninger
Diethylamin	109-89-7	F; R11 Xn; R20/21/22 C; R35	Ætsende
Methenamin	100-97-0	F; R11 R42/43	Sensibiliserende
Aromatiske aminer			
(1,3-dimethyl-butyl) N'-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD)	101-72-4	Xn; R22 R43 N; R50/53	Sensibiliserende
Anilin	62-53-3	Xn; R20/21/22 Carc3; R40 T; R48/23/24/25 N; R50	Mulighed for kræftfremkaldende effekt
Diocetyl-diphenylamin (ODPA)	26603-23-6	T; R23/24/25 R33 N; R50/53	Ligner diphenylamin med hensyn til grundstruktur. Giftig
Aldehyder og ketoner			
2-butanon	78-93-3	F; R11 Xi; R36 R66 R67	Farlig ved indånding
Butanal	123-72-8	F; R11	–
Hexanal	66-25-1	F; R11	Er en aldehyd som butanal - dog med højere kogepunkt
Isophoron	78-59-1	Xn; R21/22 Xi; R36/37 Carc3; R40	Mulighed for kræftfremkaldende effekt
Glykoller og derivater			
Diethylenglycol	111-46-6	Xn; R22	Sundhedsskadelig
Diethylenglykol monoacetat	124-17-4	Xn; R22	Ligner strukturmæssigt diethylenglycol. Sundhedsskadelig
Dipropylenglykolmono-methylether	13429-07-7	Ikke mærkningspligtig	–
Propylenglycol	504-63-2	Ikke mærkningspligtig	–
Phenoler			
4-tert-butylphenol	98-54-4	Xn; R22 Xi; R42/43	Ligner strukturmæssigt BHT der er moderat giftigt og allergifremkaldende (1)
2,6-di-tertbutyl-4-ethoxyphenol	498-01-0	Xn; R22 Xi; R42/43	Er en butyleret 2-methoxyphenol
Di-tert-buthyl-cresol	128-37-0	T; R24/25 C; R34	Er butyleret cresol. Derfor tages udgangspunkt i cresol (2) Giftig og ætsende
Phenol	108-95-2	T; R24/25 C; R34	Giftig og ætsende
Tert-butylphenol	585-34-2	T; R24/25 C; R34	Er en butyleret phenol og derfor vurderet at ligne phenol
Bisphenyl-ethylphenol	2769-94-0	T; R24/25 C; R34	Er en phenolforbindelse
Phenylethyl-phenol	4237-44-9	T; R24/25 C; R34	Er en phenolforbindelse
Aromatiske kulbrinter			
Ethylbenzen	100-41-4	F; R11 Xn; R20	Sundhedsskadelig
Naphtalen	91-20-3	Xn; R22 N; R50/53	Sundhedsskadelig og miljøfarlig
Toluen	108-88-3	F; R11 Xn; R20	Sundhedsskadelig

Komponent	CAS-nr.	Klassificering	Vurdering/bemærkninger
Xylener	1330-20-7	R10 Xn; R20/21 Xi; R38	Sundhedsskadelig
Chlorerede opløsningsmidler			
Perchlorethylen	127-18-4	Carc3; R40 N; R51/53	Mulighed for kræftfremkaldende effekt
Formamid derivater			
Dimethylformamid	68-12-2	Rep2; R61 Xn; R20/21 Xi; R36	Reproduktionsskadende
Dibutylformamid	761-65-9	Rep2; R61 Xn; R20/21 Xi; R36	Stoffets struktur ligner dimethylformamid. Reproduktionsskadende
Diethylformamid	617-84-5	Rep2; R61 Xn; R20/21 Xi; R36	Stoffets struktur ligner dimethylformamid. Reproduktionsskadende
Urinstofderivater			
N,N'-diethylurinstof	623-76-7	Xn; R22	Sundhedsskadelig MSTs vejledende liste
N,N-diethylthiourea	105-55-5	Xn; R22	Sundhedsskadelig MSTs vejledende liste Muligvis sensibiliserende
Estere			
DEHP	117-81-7	Rep2; R60-61	Reproduktionsskadende
Dibutylphthalat	84-74-2	Rep2; R61 Rep3; R62 N; R50	Reproduktionsskadende
Diisobutylsuccinat	925-06-4	Xi/C	Irriterende Egen vurdering
2,2,4-trimethyl-1,3-propanediol diisobutyrat	6846-50-0	R43	Sensibiliserende MSTs vejledende liste
Diverse organiske forbindelser			
1,6-Dichlor-1,5-dicyclooctadien	29480-42-0		Ingen data
2-phenoxyethanol	122-99-6	Xn; R22 Xi; R36	Sundhedsskadelig
Butylbenzen-sulfonamid	3622-84-2	Xi	Datablad fra IUCLID
Tungmetaller			
Nikkel	7440-02-0	R40-43	Mulighed for kræftfremkaldende effekt Allergi

Noter til tabel 7.1:

Fra rapporten Kortlægning af hygiejnebind (2000)

Fra rapporten Kortlægning af telte og tunneler (2004, under udarbejdelse)

7.2 Vurdering af sundhedseffekter og risiko på baggrund af migrationsanalysernes resultat

Principperne for vurderingen af sundhedsrisiko er baseret på EUs reviderede Technical Guidance Document (TGD) for risikovurderinger.

Der er taget udgangspunkt i en eksponering af en voksen person på 70 kg. Der er kalkuleret med følgende overfladearealer af hud ved eksponeringen hvilket svarer til det indvendige overfladeareal af produkterne:

Knæbandage:	400 cm ²
Dykkerhætte:	1.000 cm ²
Waders:	6.360 cm ²
Handsker:	840 cm ²
Dykkerdragt:	20.000 cm ²

Optagelsen er derefter beregnet ud fra:

Optagelse ($\mu\text{g/kg}$ pr. dag) = påvirket hudareal (cm^2) x mængde pr. areal ($\mu\text{g/cm}^2$)/personvægt (kg).

I beregningen er forudsat at påvirkningen sker maksimalt 1 gang pr. dag i de timer der tidligere er angivet for de enkelte produkter. Endvidere er det forudsat at 100 % af stoffet optages.

Resultaterne af migrationsforsøgene samt dykkerforsøget er omregnet til koncentrationer i kroppen ud fra de angivne antagelser om optagelse. Beregningerne er gennemført ud fra data angivet i tabel 5.1 og Tabel 6.1.

Tabel 7.2 Oversigt over stoffer der potentielt kan optages.

		Knæ- bandage	Dykker- hætte	Waders	TI 5 mm Dive Gloves	Dykker- dragt, laborato- rietest	Dykker- dragt, dykker- forsøg
Forbindelse	CAS-nr.	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$	$\mu\text{g/kg}$
Aldehyder og ketoner							
Isophoron	78-59-1					3,143	0,086
Aromatiske kulbrinter							
Toluen	108-88-3			0,418			
Aromatiske aminer og phenoler							
Phenol	108-95-2				0,744		
Formamidderivater							
N,N-Dibutylformamid	761-65-9	1,257	0,443			5,714	0,731
Urinstofderivater							
N,N-diethylthiourea	105-55-5			6,723			0,797
Andre							
Butylbensensulfonamid	3622-84-2	0,131		2,362			
Metaller							
Nikkel	7440-02-0						0,2

Den mulige optagelse hvor 100% af stoffet forudsættes optaget, sammenlignes med oplysninger for det pågældende stof i form af NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) eller andre relevante data i det omfang det er muligt at fremskaffe dem.

7.3 Vurdering af udvalgte stoffer

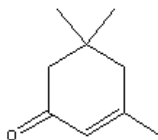
I det følgende er foretaget en vurdering af de enkelte stoffers potentielle sundhedsmæssige effekter. I vurderingen er der lagt vægt på de egenskaber der er relevante for hudkontakt og hudpåvirkning.

Der er primært søgt data om hudgennemtrængelighed og hudoptagelse samt hudirritationer. Hvor det har været muligt, er de målte værdier for koncentrationer og de beregnede værdier for optagelse sammenlignet med NOAEL, No Observed Adverse Effect Level. For stoffer hvor fordampning er relevant, er der ligeledes søgt data om NOAEC, No Observed Adverse Effekt Concentration.

7.3.1 Isophoron

7.3.1.1 Identifikation

Navn	Isophoron
CAS-nr.	78-59-1
EINECS nr.	201-126-0
Molekylformel	C ₉ H ₁₄ O
Molekylstruktur	



Molekylvægt	138,21 g/mol
Synonymer	1,1,3-trimethyl-3-cyclohexen-5-on 3,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon

Isophoron har kogepunktet 215 °C og smeltepunktet 8,1 °C (Lide, DR).

Stoffet er opløseligt i ether, acetone og alkohol og anvendes som opløsningsmiddel for stoffer der vanskeligt opløses i andre opløsningsmidler. Stoffet er ligeledes opløseligt i vand 12 g/liter (Kirk-Othmer).

Stoffets fordelingskoefficient mellem octanol og vand log K_{ow} er 1,7 hvilket betyder at stoffet er mere opløseligt i organiske stoffer end i vand (Veith, 1980).

Isophoron har et damptryk på 0,438 mm Hg ved 25 °C (Daubert, 1989).

7.3.1.2 Fundne mængder

Isophoron er fundet i de to test med dykkerdragter. I laboratorietesten blev der konstateret en koncentration på 150 µg/liter svarende til en optagelse på 3 µg/kg ved 100 % optagelse. Ved dykkerforsøget blev der målt en mængde på 0,1 µg/kg ved 100 % optagelse. Begge mængder er baseret på de tidligere beskrevne forudsætninger om kontakttid pr. dag.

7.3.1.3 Stoffets funktion

Isophoron finder teknisk anvendelse som højt kogende opløsningsmiddel til klæbestoffer og ovntørrende lakker. Anvendes bl.a. til PVC-pastamasser. Det vurderes at i relation til chloroprenprodukter er isophoron anvendt i forbindelse med klæbning eller laminering.

7.3.1.4 Klassificering

Isophoron er optaget på listen over farlige stoffer og klassificeret under EU index nr. 201-126-0 (Listen over farlige stoffer, Miljøministeriet 2002):

Xn; R21/22	Farlig ved hudkontakt og ved indtagelse.
Xi; R36/37	Irriterer øjnene og åndedrætsorganerne.
Carc3; R40	Mulighed for kræftfremkaldende effekt.

7.3.1.5 Sundhedsmæssige forhold

Isophoron er beskrevet i IUCLIDs datablad fra 2000 (IUCLID, isophoron). Af dette fremgår følgende.

- En række LD₅₀-forsøg af ældre dato er refereret både for oral indtagelse og for dermal optagelse. Et forsøg med kaniner giver en LD₅₀ for dermal optagelse på 1.200 mg/kg som en af de laveste værdier. De fleste værdier for oral indtagelse ligger på over 2.000 mg/kg.
- Stoffet har vist sig irriterende i en Draize-test ved kontakt med 0,5 ml pr. dyr. Forsøg viser ligeledes at stoffet er øjenirriterende.
- På basis af et 90-dages rotteforsøg er der ved oral indtagelse bestemt en NOAEL på 102-163 mg/kg. Ved forsøget blev der set signifikante reduktioner i legemsvægt ved høje doser. I et 90-dages forsøg med hunde (oral indtagelse) blev NOAEL bestemt til over 150 mg/kg da der ved denne dosis ikke kunne konstateres skader.

Isophoron er beskrevet i Environmental Health Criteria 174. Heraf fremgår bl.a. følgende:

- Isophoron kan lugtes ved lave koncentrationer. Irritationer af øjne, næse og luftveje er set sammen med hovedpine, træthed og omtågethed. Hudpåvirkning og indånding kan optræde sammen med indtagelse af drikkevand forurenet med isophoron.
- I dyreforsøg er det set at stoffet hurtigt absorberes gennem huden. Skader på huden varierer fra let rødmen til sår.
- I akutte og 90-dages forsøg med gnavere er det set at høje doser giver skader på lever og centralnervesystemet samt død. I langtidsstudier med mus og rotter blev der konstateret nyreskader.
- Undersøgelser indikerer at isophoron antagelig ikke forårsager mutationer. Begrænsede test indikerer at stoffet ikke påvirker forplantningen eller er fosterskadende. Det at stoffet forårsager skader på centralnervesystemet hos dyr, kan indikere at stoffet har en neurotoksisk effekt.
- Stoffet er betegnet som muligvis kræftfremkaldende på basis af meget begrænsede rotteforsøg hvor metabolismen og effekten muligvis ikke er relevant for mennesker (IRIS, 2000).

7.3.1.6 Vurdering

Da stoffet er hudgennemtrængeligt, forudsættes 100 % optagelse. Den potentielle optagelse ligger på henholdsvis 0,003 og 0,001 mg/kg legemsvægt.

Den laveste, fundne værdi for NOAEL er 150 mg/kg ved indtagelse. For dermal optagelse er der ikke fundet data for NOAEL. Der er fundet en LD₅₀ for dermal optagelse for kaniner på 1.200 mg/kg.

Det vurderes derfor at optagelse gennem huden ikke vil have nogen sundhedsmæssige effekter.

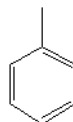
Det vurderes ligeledes at de relativt lave observerede koncentrationer på 0,15 mg/liter ikke vil give anledning til irritationer.

På baggrund af de meget lave koncentrationer vurderes det samlet at stoffet ikke umiddelbart giver anledning til sundhedsmæssige problemer.

7.3.2 Toluen

7.3.2.1 Identifikation

Navn	Toluen
CAS-nr.	108-88-3
EINECS nr.	203-625-9
Molekylformel	C ₇ H ₈
Molekylstruktur	



Molekylvægt	92,14 g/mol
Synonymer	Methylbenzen

Toluen har et kogepunkt på 110,6 °C og et smeltepunkt på -94,9 °C.

Stoffet er blandbart med de fleste opløsningsmidler. Det har en opløselighed i vand på 526 mg/liter. Det har en log K_{ow} på 2,73 hvilket viser at stoffet er langt mere opløseligt i organiske opløsningsmidler end i vand.

Toluen har et damptryk på 28,4 mm Hg ved 25 °C.

7.3.2.2 Fundne mængder

Der er fundet toluen i analyserne af waders. Der er blevet målt en koncentration på 0,12 µg/gram der svarer til en optagelse på 0,418 µg/kg hvis hele mængden optages. Der er ikke fundet toluen i andre produkter.

7.3.2.3 Stoffets funktion

Toluen er et teknisk opløsningsmiddel som finder anvendelse i mange applikationer. I relation til chloroprenprodukter vurderes det at toluen er anvendt som opløsningsmiddel i forbindelse med klæbning eller laminering af gummi og tekstil.

7.3.2.4 Klassificering

Toluen er optaget på listen over farlige stoffer og klassificeret under EU index nr. 601-021-00-3 (Listen over farlige stoffer, Miljøministeriet 2002):

F; R11	Meget brandfarlig.
Xn; R20	Farlig ved indånding.

Der er foreslået en ny klassificering for toluen (EU's Risk Assessment report nr. 30). Denne kommende klassificering er:

F; R11	Meget brandfarlig.
Rep3; R63	Mulighed for skade på barnet under graviditeten.
Xn; R48/20-65	Farlig: alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding. Farlig: kan give lungeskade ved indtagelse.
Xi; R38	Irriterer huden.
R67	Dampe kan give sløvhed og svimmelhed.

7.3.2.5 Sundhedsmæssige forhold

Toluen er beskrevet i Risikovurderingsrapport vol. 30 fra EU (EUs Risk Assessment report no. 30). Heraf fremgår bl.a. det følgende.

- Toluen absorberes hurtigt ved indånding og optages i kroppen. Stoffet er hudgennemtrængeligt og kan optages ved hudkontakt. Toluen spredes i hele kroppen og optages primært i fedtvæv.
- Toluen har en lav akut giftighed. For mennesker udsat for toluen i koncentrationer på 285 mg/m^3 og mere er der konstateret hovedpine, omtågethed, irritationer og træthed. En NOAEC på 150 mg/m^3 er blevet fastsat ud fra dette.
- Flydende toluen irriterer øjnene, og dampe i koncentrationer omkring og over 150 mg/m^3 forårsager øjenirritationer hos mennesker. Dette har ført til fastsættelse af en NOAEC for øjenirritationer på 150 mg/m^3 .
- I forhold til indånding er der angivet en NOAEC på 1.125 mg/m^3 . Langtidspåvirkning af høje koncentrationer af toluen har ført til alvorlige hjerneskader. Det har ikke været muligt at fastsætte værdier for NOAEC eller LOAEC for kronisk udsættelse med henblik på hjerneskader.
- Der findes begrænsede test for indtagelse og hudkontakt med toluen. Ud fra et 13-dages forsøg med rotter blev NOAEL bestemt til 625 mg/kg baseret på skader i hjernen. I et 13-dages forsøg med mus blev NOAEL ligeledes bestemt til 625 mg/kg baseret på skader af leveren.
- Der er anført en LOAEC på 330 mg/m^3 for mennesker for risiko for spontane aborter samt en NOAEC for rotter på 2.250 mg/m^3 for lav fødselsvægt og udviklingshæmning.

7.3.2.6 Vurdering

Da toluen er hudgennemtrængeligt og optages i kroppen, forudsættes 100 % optagelse. En del af tolueen vil dog kunne fordampe da stoffet er flygtigt og optages via indånding.

Den potentielle optagelse fra produktet ligger på $0,0004 \text{ mg/kg}$ legemsvægt og ligger langt under den fundne værdi for NOAEL på 625 mg/kg .

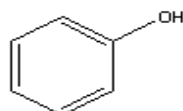
Toluen findes i koncentrationer på $0,0046 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$ i produktet hvilket giver et samlet indhold af toluen på $0,029 \text{ mg}$. Denne mængde kan teoretisk set fordampe da toluen er meget flygtigt. Det vil dog ikke give anledning til koncentrationer i luften der kan medføre sundhedsmæssige problemer.

På baggrund af ovenstående vurderes det derfor at den fundne mængde toluen ikke har nogen sundhedsmæssig betydning.

7.3.3 Phenol

7.3.3.1 Identifikation

Navn	Phenol
CAS-nr.	108-95-2
EINECS nr.	203-632-7
Molekylformel	C ₆ H ₅ OH
Molekylstruktur	



Molekylvægt	94,1 g/mol
Synonymer	

Phenols kogepunkt er 182 °C, og dets smeltepunkt er 41 °C. Stoffet har et damptryk på 0,35 mm Hg ved 25 °C.

Phenol er opløseligt i de fleste organiske opløsningsmidler. Vandopløseligheden er 66 gram pr. liter. Ved temperaturer over 65 °C er det fuldt blandbart med vand.

7.3.3.2 Fundne mængder

Der er fundet phenol i handsker nr. 7. Der er målt en mængde på 0,9 µg/gram svarende til en mulig optagelse på 0,744 µg/kg.

7.3.3.3 Stoffets funktion

Phenol finder ikke umiddelbart anvendelse i chloroprenprodukter. Det vurderes at phenol optræder som urenhed i phenolresion. Phenolresioner anvendes til imprægnering af tekstil for at få bedre vedhæftning til gummi.

7.3.3.4 Klassificering

Phenol er optaget på listen over farlige stoffer og klassificeret under EU index nr. 203-632-7 (Listen over farlige stoffer, Miljøministeriet 2002):

T; R24/25 Giftig ved hudkontakt og ved indtagelse.
C; R34 Ætsningsfare.

7.3.3.5 Sundhedsmæssige forhold

Phenol er giftig med en dødelig dosis for mennesker på 50-500 mg/kg. Nogle personer kan være hypersensitive med dødelige eller meget alvorlige effekter til følge efter eksponering af lave doser.

Gentagen udsættelse for drikkevand forurenet med phenol over flere uger er rapporteret. Den estimerede mængde der blev optaget, lå på 10-240 mg/dag og resulterede i hudskader i munden, diarre og mørk urin. 6 måneder efter udsættelsen var der ingen blivende effekter (IARC, 1999).

Phenol er hudgennemtrængeligt og absorberes hurtigt for alle optagelsesveje. Effekter er set på centralnervesystemet, hjertet, blodbanen, lunger og nyrer. Det er dog ikke angivet ved hvilke koncentrationer disse effekter er set (HSDB, summary). Observerede effekter fra kortvarig eksponering kan omfatte chok, koma, delirium og død. Længerevarende eller gentagen eksponering kan resultere i skader på lever, nyrer og øjne. Ændringer i hudens pigment er set. Indånding kan medføre lungeirritationer og ødemer.

Phenol er beskrevet i et IUCLID-datablad fra 2000. Heraf fremgår blandt andet: Test viser at phenol ikke er sensibiliserende. I et 28-dages forsøg med mus viste oral indtagelse effekter på røde blodlegemer og på niveauet af antistoffer i blodet. LOAEL er bestemt til 1,8 mg/kg legemsvægt.

I en undersøgelse af rotter (Argus Research Laboratories, 1997) hvor effekter på udviklingen af afkommet blev undersøgt, blev NOAEL bestemt til 60 mg/kg pr. dag for fosterskader. En benchmarkdosis blev beregnet til 93 mg/kg pr. dag og med en sikkerhedsfaktor på 300 blev referencedosis bestemt til 0,1 mg/kg/dag.

Phenol er ikke betegnet som kræftfremkaldende (IARC, gruppe 3) på grund utilstrækkelig evidens for både mennesker og dyr (IARC, 1999).

7.3.3.6 *Vurdering*

Da phenol er hudgennemtrængeligt, antages at 100 % optages i kroppen. Den fundne referencedosis for fosterskadende effekt ligger på 100 µg/kg/dag og ligger væsentligt over den beregnede værdi på 0,7 µg/kg som potentielt kan optages dagligt.

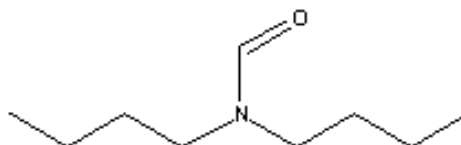
I forhold til den fundne LOAEL på 1.800 µg/kg ligger den beregnede optagelse som er på 0,7 µg/kg, ligeledes på et acceptabelt niveau.

På baggrund af ovenstående må det konkluderes at den fundne mængde phenol ikke har nogen sundhedsmæssig effekt.

7.3.4 Dibutylformamid

7.3.4.1 *Identifikation*

Navn	Dibutylformamid
CAS-nr.	761-65-9
EINECS nr.	212-090-0
Molekylformel	$C_9H_{19}NO$
Molekylstruktur	



Molekylvægt	157,25 g/mol
Synonymer	Formamid, N,N-di-n-butyl-

7.3.4.2 Fundne mængder

Dibutylformamid er fundet i knæbandager, dykkerhætte og dykkerdragt.

Fra knæbandager kan der optages en mængde svarende til 1,3 µg/kg pr. dag ved 100 % optagelse.

Fra dykkerhætten kan der optages en mængde svarende til 0,4 µg/kg pr. dag ved 100 % optagelse.

Dykkerdragten er analyseret to gange - i laboratoriet og i praksis. I laboratoriet blev der fundet en mængde på 5,7 µg/kg pr. dag og i praksis 0,7 µg/kg pr. dag. Den analyse der baserer sig på det praktiske forsøg, vurderes som værende den mest korrekte.

7.3.4.3 Stoffets funktion

Dibutylformamid finder ikke direkte teknisk anvendelse i chloroprenprodukter, men er et nedbrydningsprodukt fra de anvendte accelerators.

7.3.4.4 Klassificering

Stoffet er ikke klassificeret under EU (Listen over farlige stoffer, Miljøministeriet 2002).

Stoffet dimethylformamid der i struktur minder om dibutylformamid, er klassificeret under EU index nr. 616-001-00-X:

Rep3; R61	Kan skade barnet under graviditeten
Xn; R20/21	Farlig ved indånding og ved hudkontakt.
Xi; R36	Irriterer øjnene.

7.3.4.5 Sundhedsmæssige forhold

Der er ganske få oplysninger tilgængelige om stoffet dibutylformamid. Stoffet er beskrevet i nogle få artikler under TOXLINE, men disse handler primært om analysemetoder.

I en artikel af Chang P-H et al. (1973) er dimethyl-, diethyl-, dipropyl- og dibutylformamid kort beskrevet. For både akut og kronisk toksicitet viste det sig at toksiciteten var faldende med stigende molvægt. Dipropyl- og dibutylformamid forårsagede leverskader, men ikke testikelskader som de to andre formamider. Ved daglige doser af de 4 formamider er der set leverskader samt biokemiske ændringer i blod og urin. Effekten er størst ved lavest molvægt.

Stula og Krauss (1977) har gennemført test for fosterskadende effekter. Her er både dibutyl- og dimethylformamid beskrevet på samme måde som værende fosterskadende ved forsøg med rotter.

Da dibutyl- og dimethylformid i de 2 omtalte referencer beskrives som meget ens, eller at dibutylforbindelsen har mindre sundhedsbelastende effekter, tages der i det følgende udgangspunkt i oplysninger vedrørende dimetylformamid.

I et forsøg med rotter over 104 dage blev NOAEL for dimethylformamid bestemt til 210-235 mg/kg ud fra observationer af leverskader (Becci et al, 1983).

Med hensyn til optagelse gennem huden er der fundet et 60 dages forsøg med rotter hvor dyrene 4 timer dagligt fik dryppet halen med stoffet. Der blev observeret ændringer i leveren og skader på nervesystemet. NOAEL blev bestemt til 60 mg/kg (Medyankin, 1975) for leverskader.

Reproduktionsskadende effekter er undersøgt for dimetylformamid. De gennemførte forsøg er alle baseret på indånding af stoffet. LOAEC er bestemt for kaniner til 448 mg/m³ hvor effekten var reduceret vægt af afkommet. I samme forsøg blev NOAEC bestemt til 150 mg/m³ (Praetorius, W. 1989). I et andet forsøg blev gravide rotter udsat for dimethylformamiddampe på 6. til 15. graviditetsdag. Der blev konstateret effekter som lav fødselsvægt og formindsket antal unger. LOAEC blev bestemt til 900 mg/m³ og NOAEC til 90 mg/m³ (Bio/Dynamics, Inc. 1978).

7.3.4.6 Vurdering

De mængder der er fundet i analyserne svarer til en potentiel optagelse på mindre end 0,002 mg/kg pr. dag.

Den laveste NOAEL der er fundet for dimethylformamid, er bestemt ved hudoptagelse og ligger på 60 mg/kg pr. dag. Det antages at NOAEL for dibutylformamid vil ligge på samme niveau eller højere. Selvom der regnes med en sikkerhedsfaktor på 1.000, vil de fundne mængder stadig ligge væsentligt under værdien for nul-effekt-niveauet.

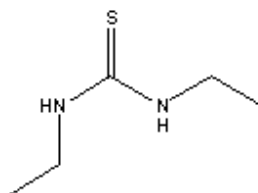
Dimethylformamid er fosterskadende, og det samme viser en test for dibutylformamid. Der er fundet data for NOAEC for test med kaniner og rotter hvor dyrene havde indåndet stoffet under graviditeten med lavere fødselsvægt til følge. Den laveste NOAEC blev bestemt til 90 mg/m³. Det vurderes at den mængde (mindre end 0,002 mg/kg pr. dag) der potentielt kan optages fra de testede produkter, ikke vil give anledning til fosterskadende effekter.

På baggrund af ovenstående vurderes det at de fundne mængder dibutylformamid ikke giver anledning til sundhedsmæssige effekter.

7.3.5 Diethylthiourea

7.3.5.1 Identifikation

Navn	Diethylthiourea
CAS-nr.	105-55-5
EINECS nr.	203-308-5
Molekylformel	C ₅ -H ₁₂ -N ₂ -S
Molekylstruktur	



Molekylvægt	132,22 g/mol
Synonymer	N,N'-diethylthiocarbamid

Stoffet er fast og har et smeltepunkt på omkring 70 °C.

Diethylthiourea er opløseligt i vand, methanol, ether, benzen og ethylacetat. Stoffet er uopløseligt i olie. Vandopløseligheden er estimeret til 4.555 mg/liter. Stoffets log K_{ow} er 0,57 (Govers H et al; 1986).

7.3.5.2 Fundne mængder

Der er blevet målt diethylthiourea i forsøget med waders og i forsøget med dykkerdragt "real-life".

I forsøget med waders blev der målt en koncentration på 1,8 µg/ml svarende til en potentiel optagelse på 6,7 µg/kg.

I forsøget med dykkerdragten blev der målt en koncentration på 0,36 µg/ml svarende til en potentiel optagelse på 0,8 µg/kg.

7.3.5.3 Stoffets funktion

Diethylthiourea anvendes som accelerator ved vulkanisering af chloroprenkummi.

7.3.5.4 Klassificering

Stoffet er ikke optaget på listen over farlige stoffer, men anført i Miljøstyrelsens vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer 2001. Her er diethylthiourea anført med EINECS nr. 203-308-5 og klassificeringen Xn; R22, Farlig ved indtagelse.

7.3.5.5 Sundhedsmæssige forhold

I Sax (1984) er rapporteret to akutte test for oral indtagelse. For rotter blev LD₅₀ bestemt til 316 mg/kg, og for mus blev LD50 bestemt til 681 mg/kg.

I en test for mulig kræftfremkaldende effekt blev diethylthiourea givet til mus og rotter oralt over en periode på 103 uger. Rotter fik dagligt 125 og 250 mg, og mus fik dagligt 250 og 500 mg. Der blev konstateret celleforandringer i bugspytkirtlen hos rotter efter forsøget. Hos mus var testen negativ (Bioassay, 1979).

IARC (2001) har klassificeret stoffet i gruppe 3, ikke kræftfremkaldende for mennesker. Der er utilstrækkeligt bevis for at diethylthiourea er kræftfremkaldende for mennesker og kun meget begrænset i test med dyr.

Undersøgelser viser at diethylthiourea kan give allergi og overfølsomhed for stoffet. Dooms-Goossens (1998) beskriver en undersøgelse af 4 patienter hvoraf de tre udviklede dermatitis. I Ugeskrift for læger har Buus og Andersen (2002) beskrevet stoffet som et stof der giver allergisk kontaktesem.

Det har ikke været muligt at finde data for NOAEL.

7.3.5.6 Vurdering

Den højeste værdi for potentiel optagelse der er fundet, er 6,7 µg/kg for waders.

Der er ikke fundet data for hudgennemtrængelighed, men da stoffet er både vand- og fedtopløseligt, må det antages at stoffet kan optages.

De yderst sparsomme data for giftighed viser LD_{50} -værdier ved oral indtagelse på ned til 300 mg/kg. Med en sikkerhedsfaktor på 1.000 svarer dette til en acceptabel grænse på 300 µg/kg.

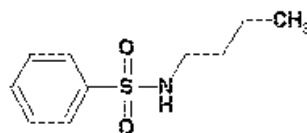
Det er vist at der er risiko for at stoffet giver allergisk kontakteksem, men der er ingen oplysninger om ved hvilke mængder.

På baggrund af ovenstående må det derfor vurderes at stoffet antagelig ikke er sundhedsskadeligt i de fundne mængder, men at der kan være en risiko for allergisk kontakteksem.

7.3.6 N-Butylbenzensulfonamid

7.3.6.1 Identifikation

Navn	Butylbenzensulfonamid
CAS-nr.	3622-84-2
EINECS nr.	
Molekylformel	$C_{10}H_{15}NSO_2$
Molekylstruktur	



Molekylvægt	213,29 g/mol
-------------	--------------

Der er udarbejdet et kort datablad af EU, et IUCLID-dataset for N-butylbenzen-sulfonamid. Heraf fremgår følgende.

Stoffets smeltepunkt er $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, og dets kogepunkt er højere end $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Stoffets vandopløselighed er 1,02 ved $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Det er ikke oplyst om stoffet kan opløses i andre medier. Log K_{ow} er heller ikke givet.

7.3.6.2 Fundne mængder

Butylbenzensulfonamid er fundet i knæbandager og i waders. I knæbandager er målt en koncentration på 0,50 µg/ml svarende til en potentiel optagelse på 0,13 µg/kg. I waders er målt en koncentration på 0,64 µg/ml svarende til en potentiel optagelse på 2,4 µg/kg.

7.3.6.3 Stoffets funktion

Det vurderes at butylbenzensulfonamid er et sekundært nedbrydningsprodukt fra en accelerator. Acceleratorer er bl.a. sulfenamider, og dannelse af sulfonamid sker ved oxidation af det divalente svovl i sulfenamidet.

7.3.6.4 Klassificering

Stoffet er ikke optaget på listen over farlige stoffer eller på Miljøstyrelsens vejledede liste til selvklassificering af farlige stoffer 2001.

7.3.6.5 Sundhedsmæssige forhold

I IUCLID er anført to forsøg for akut giftighed. Forsøgene omfatter to test med oral indtagelse på rotter. Resultaterne ligger på mellem 1.725 og 2.050 mg/kg for LD_{50} .

For hudoptagelse er refereret to forsøg med kaniner hvor LD_{50} er bestemt til mere end 1.150 mg/kg.

Der er refereret et forsøg med irritation på marsvin hvor testen var negativ. I et forsøg med kaniner blev der konstateret øjenirritation. Der er ingen oplysninger om allergi.

I et 28-dages forsøg med katte blev der konstateret funktionsforstyrrelser ved en oral indtagelse på 57,5 mg/kg. En NOAEL er ikke fastlagt.

Der er refereret et par Ames-test med salmonella typhimurium der gav negativt resultat. Derudover giver IUCLID ingen oplysninger med hensyn til sundhedsmæssige forhold.

Hashimoto et al (1991) har testet stoffet på mus for at afklare om det er fosterskadende. Mus fik stoffet oralt i doser på 500 mg/kg/dag og 750 mg/kg/dag, og der blev i begge grupper af forsøgsdyr fundet skader i form mindre fostre. Forsøget gav ingen afklaring af om skaderne er sket direkte på fostrene eller via påvirkning fra moderdyret.

7.3.6.6 Vurdering

Ud fra de fundne data må det konstateres at NOAEL ligger under 57,5 mg/kg. Antages det at NOAEL ligger på et niveau omkring 10 mg/kg, og regnes der med en sikkerhedsfaktor på 1.000, vil mængder på under 10 µg/kg være acceptable. De fundne værdier ligger på 2,4 µg/kg og mindre.

(N-)butylbenzensulfonamid vil antagelig ikke give sundhedsmæssige skader ved de fundne mængder, men det skal understreges at datagrundlaget er meget mangelfuldt. Der er indikationer af at stoffet kan være reproduktions-skadende.

7.3.7 Nikkel

Nikkel forekommer i et af de analyserede produkter. Det er antagelig tilsat som dimethyldithiocarbamat, nikkelsalt.

Nikkelionen som Ni²⁺ er derfor til stede og kan frigives. I det følgende er nikkelionen vurderet ud fra oplysninger om nikkeloxid og nikkelsulfat.

7.3.7.1 Fundne mængder

I forsøget med dykkerdagten i "real life" er der målt et nikkelindhold på 0,095 µg/ml svarende til en potentiel optagelse på 0,2 µg/kg/dag.

7.3.7.2 Stoffets funktion

Nikkelsalte af dithiocarbaminsyrer er effektive til at forhindre oxidativ nedbrydning af gummi ved påvirkning af ozon.

7.3.7.3 Klassificering

Nikkeloxid har CAS-nr. 1313-99-1 og EU index-nr. 1313-99-1. Stoffet er klassificeret:

Carc1; R49	Kan fremkalde kræft ved indånding.
R43	Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden.
R53	Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet.

Nikkelsulfat har CAS-nr. 7786-81-4 og EU index-nr. 232-104-9. Stoffet er klassificeret:

Carc3; R40	Mulighed for kræftfremkaldende effekt.
Xn; R22	Farlig ved indtagelse.
R42/43	Kan give overfølsomhed ved indånding og ved kontakt med huden.
N; R50/53	Meget giftig for organismer der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet.

7.3.7.4 Sundhedsmæssige forhold

I IUCLIDs dataset for nikkelsulfat er den akutte giftighed ved et oralt rotteforsøg, LD₅₀, bestemt til 275-350 mg/kg. Der foreligger ingen data for kræftfremkaldende effekter eller for reproduktionsskadende effekter.

I et to-generationsforsøg med rotter (RTI, 1987) blev nikkelchlorid givet oralt med drikkevandet. NOAEL blev bestemt til 30,5 mg/kg/dag (250 ppm). Skader ved højere doser var lavere fødselsvægt og leverskader.

Kontakt med nikkel er blevet dokumenteret både blandt den almindelige befolkning og i arbejdsmiljøet (Environmental Health Criteria 1991). Dette gælder både metallisk nikkel og nikkellioner der er klassificeret som allergifremkaldende ved hudkontakt.

I IARC's vurdering af nikkelforbindelser (IARC, 1990) er nikkelsulfat og nikkeloxid betegnet som kræftfremkaldende i gruppe 1 som betyder at der er klart bevis for den kræftfremkaldende effekt.

7.3.7.5 Vurdering

Klassificeringen af nikkeloxid med hensyn til indånding er ikke relevant i nærværende sammenhæng.

Ud fra en NOAEL på 30,5 mg/kg og en sikkerhedsfaktor på 1.000 vil et acceptabelt niveau være på omkring 30 µg/kg. Den her målte mængde ligger på 0,2 µg/kg og vil således ikke give anledning til betænkelighed.

Det skal dog bemærkes at nikkellioner kan give allergi ved hudkontakt, men om denne effekt udtrykkes ved den meget lave mængde på 0,2 µg/kg, kan ikke vurderes.

7.4 Sammenfatning

I undersøgelserne af de udvalgte chloroprenprodukter er der fundet en række kemiske stoffer.

Der er oplistet i alt 46 kemiske stoffer for hvilke der er gennemført en indledende screening.

I migrationsforsøg er der blevet identificeret 7 kemiske forbindelser, og disse er udvalgt til nærmere vurdering. Resultatet af denne vurdering er samlet i Tabel 7.3.

De anførte "Analyserede mængder" i tabellen angiver de mængder der potentielt kan optages pr. kg legemsvægt.

Tabel 7.3 Sammenfattende vurdering af de fundne stoffer ved migrationsforsøgene.

Navn	CAS-nr.	Analysere- de mæng- der	NOAEL	Vurdering
Isophoron	78-59-1	3 µg/kg og 0,1 µg/kg	150 mg/kg	De målte værdier ligger væsentligt under NOAEL, og det antages at stoffet ikke giver anledning til hudirritationer. Stoffet er mistænkt for at være kræftfremkaldende.
Toluen	108-88-3	0,4 µg/kg	625 mg/kg	Det vurderes at stoffet ikke vil give sundhedsmæssige effekter i de målte mængder.
Phenol	108-95-2	0,7 µg/kg	LOAEL = 1,8 mg/kg	Det vurderes at stoffet ikke vil give sundhedsmæssige effekter i de målte mængder.
N,N-dibutyl- formamid	761-65-9	1,3 µg/kg	60 mg/kg	Det vurderes at de fundne mængder ikke giver anledning til sundhedsmæssige effekter.
N,N-diethyl- thiourinstof	105-55-5	6,7 µg/kg	LD50 = 300 mg/kg	Det vurderes at stoffet antagelig ikke er giftigt i de fundne mængder, men at der kan være en risiko for allergisk kontakteksem.
N- butylbenzen- sulfonamid	3622-84-2	2,4 µg/kg	Mindre end 57 mg/kg	N-butylbenzensulfonamid vil antagelig ikke give sundhedsmæssige skader ved de fundne mængder, men det skal understreges at datagrundlaget er meget mangelfuldt. Der er indikationer af at stoffet kan være reproduktionsskadende.
Nikkel (på ionform)	Kan ikke angives	0,2 µg/kg	30,5 mg/kg	Den her målte mængde nikkel vil ikke give anledning til betænkelighed ud fra den fastsatte NOAEL. Det skal dog bemærkes at nikkelioner kan forårsage allergi.

Af tabellen fremgår at:

- Umiddelbart ligger de målte mængder langt under de grænser det har været muligt at finde for nul-effekt-niveauer for alle de 7 vurderede stoffer
- Ingen af de vurderede stoffer giver i de aktuelle koncentrationer anledning til hudirritationer
- Visse af stofferne har egenskaber der indebærer en potentiel risiko for kroniske effekter. Da de enkelte stoffer forekommer i meget små mængder, vurderes denne risiko dog som minimal

Ser man på de undersøgte produkter, kan det konstateres at ingen af de fundne stoffer umiddelbart giver anledning til sundhedsmæssige problemer.

8 Referencer

Argus Research Laboratories, Inc. (1997). Oral (gavage) developmental toxicity study of phenol in rats. Horsham, PA. Protocol number: 916-011

Becci PJ, Voss KA, Johnson WD, Gallo MA, Babish JG (1983) Subchronic feeding study of N, N-dimethyl formamide in rats and mice

Bekendtgørelse nr. 439 af 03/06/2002 om listen over farlige stoffer

Bekendtgørelse om nikkel, 2000: Bekendtgørelse om forbud mod import og salg af visse nikkelholdige produkter, 25. januar 2000.

Bio/Dynamics, Inc. 1978. A segment II teratology study in rats following inhalation exposure to DMF. Project No. 77-1960. EPA Document #86-890000245, submitted by Exxon Chemical Co.

Bioassay of N,N'-diethylthiourea for Possible Carcinogenicity (1979) Technical Rpt Series No. 149 DHEW Pub No. (NIH) 79-1705, U.S. Department of Health Education and Welfare, National Cancer Institute, Bethesda, MD 20014

Chang P-H, Azum-Gelade MC, Nguyen-Van-Bac, Xuong N-D: Toxicological studies of the N-n-propyl and N-n-butyl derivatives of formamide TOXICOL APPL PHARMACOL; 26 (4). 1973 (RECD 1974) 596-605 skrift

Dansk Sportsdykker Forbund: Sportsdykkerhåndbog, 5. udgave

Daubert, T.E., R.P. Danner. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation. Washington, D.C.: Taylor and Francis, 1989.

Dooms-Goossens A et al; Br J Dermatol 116 (4): 573-9 (1987)

DS/EN 1811, 2. udgave (200-03-21) "Referenceprøvningsmetoder til bestemmelse af nikkelafgivelse fra produkter beregnet til at komme i direkte og længerevarende i kontakt med huden"

Environmental Health Criteria 108: Nickel. pp. 17-22 (1991) by the International Programme on Chemical Safety (IPCS) under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation and the World Health Organization

Environmental Health Criteria 174 Isophorone. pp.1-22 (1995) by the International Programme on Chemical Safety (IPCS) under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation and the World Health Organization

EUs Risk Assessment report vol. 30 for stoffet toluen, udført af Danmark, 2003.

Govers H et al; Chemosphere 15: 383-93 (1986)

Hashimoto R, Hatta T, Tatewaki R, Otani H, Tanaka O: Effects of the plasticizer N-butylbenzenesulphonamide on pregnant mice Teratology 1991 Dec;44(6):35B ; Department of Anatomy, Shimane Medical University, Izumo, Shimane, Japan

IARC (1999) Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972-PRESENT. (Multivolume work).V71 762

IARC (2000) Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972-PRESENT. (Multivolume work).p. V49 410

IARC (2001) Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972-PRESENT. (Multivolume work).p. 79 655

IDA – Polymerteknisk Selskab, Møde om gummi, 20. maj 1998

IRIS, 2000: U.S. Environmental Protection Agency's Integrated Risk Information System (IRIS) on Isophorone (78-59-1) Available from: <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris> on the Substance File List as of March 15, 2000

IUCLID dataset (2000) Isophoron. European Commission, European Chemical Bureau

IUCLID dataset (2000) N-butylbenzenesulphonamide, European Commission, European Chemical Bureau.

IUCLID dataset (2000) Nikkelsulfat. European Commission, European Chemical Bureau

IUCLID dataset (2000) Phenol. European Commission, European Chemical Bureau

J.C. Bament: Neoprene Synthetic Rubber: A guide to grades, compounding and processing, DuPont

John S. Dick (Ed.): Rubber Technology Compounding and Testing for Performance, Editor, Hanser Verlag, München 2001

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd ed., Volumes 1-26. New York, NY: John Wiley and Sons, 1978-1984., p. V21(1983) 385

Lide, DR (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 81st Edition. CRC Press LLC, Boca Raton: FL 2000, p. 3-131

Medyankin AV (1975) Complex action of dimethyl formamide under condition of a long term experiment. Gig Saint 9 39-42

Miljøstyrelsens vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer 2001

Peter A. Ciullo, Norman Hewitt : The Rubber Formulary, Plastics Design Library, 1999

Praetorius, W. 1989. BASF Corporation. Letter to the Document Control Officer of the Information Management Division, Office of Toxic Substances, U.S. EPA. March 8. Subject: FYI Submission - Results of a prenatal inhalation study of dimethylformamide in rabbits.

R. Kuschel, G. Streit, Altautoverordning und die Gummiindustrie-Gummi und Gefahrstoffe, GAK, 56.årgang, juni 2003 (nikkel)

R.Badura, H. Linde, R.H. Schuster, Analysis of volatile products in vulcanisation fumes, DIK foredrag præsenteret på IRC 89 i Prag

R.N. Datta: Rubber Curing Systems, , RAPRA Review Reports, Volume 12, No. 12, 2002

RTI (Research Triangle Institute). 1987. Two generation reproduction and fertility study of nickel chloride administered to CD rats in drinking water: Fertility and reproductive performance of the Po generation (Part II of III) and F1 generation (Part III of III). Final study report. Report submitted to Office of Solid Waste Management, U.S. EPA, Washington, DC

Rubber Fume, Bryan Willoughby, 1994 Rapra technology Limited

Rubber Handbook, SGF, 10. udgave

Röthenmeyer/Sommer: Kautschuck Technologie, Werkstoffe, Verarbeitung, Produk, Hanser Verlag, 2001, ISBN 3-446-16169-4

Sanne Krogsbøll Buus & Klaus Ejner Andersen: Allergisk kontakdermatitis fra diethylthiourea i neoprengummi. Ugeskrift for Læger 2002; 164: 1511-2

Sax, N.I. Dangerous Properties of Industrial Materials. 6th ed. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1984. 1030

Schill + Seilacher: Compounding Guide for the rubber industry, Struktol

Standard Methods for the examination of water and wastewater, 18.udgave Ed. Arnold E. Greenberg, Lenore S. Clesceri, Andrew D. Eaton, side 8-11

Steve Sleicht, Komma's sejlerhåndbog Aschehoug, 2000

Stula EF, Krauss WC: Embryotoxicity in rats and rabbits from cutaneous application of amide-type solvents and substituted ureas. Haskell Lab. Toxicol. Ind. Med., E.I. du Pont de Nemours Co. Inc., Wilmington, Del. 19898, USA

Terje Nordberg: Politikens løbebog, , 2002

The Vanderbilt Rubber Handbook, 13. udgave

Veith GD et al; pp. 116-29 in Aquatic Toxicology. Easton JG et al, eds. Amer Soc Test Mat ASTM STP 707 (1980)

Weast, R.C. (ed.) Handbook of Chemistry and Physics. 69th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1988-1989

Winkler, Reinhart: Bogen om brætsejls, sejl og motors forlag