

Kortlægning og sundhedsvurdering af kemiske stoffer i hobbyprodukter til børn

Paul Lyck Hansen, Kathe Tønning, Bjørn Malmgren-Hansen
& Eva Jacobsen

Teknologisk Institut,

Kortlægning af kemiske stoffer
i forbrugerprodukter, **Nr. 93** 2008

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

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

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

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	13
1 KORTLÆGNING	19
1.1 FORMÅL	19
1.2 AFGRÆNSNING	20
1.3 METODE/FREMGANGSMÅDE	20
1.4 GENNEMFØRELSE	20
1.4.1 <i>Besøg i detailforretninger</i>	20
1.4.2 <i>Søgning på internet</i>	21
1.4.3 <i>Henvendelse til børneinstitutioner</i>	21
1.4.4 <i>Henvendelse til kunstskoler/kunstklubber for børn</i>	22
1.4.5 <i>Søgning i kataloger</i>	22
1.4.6 <i>Henvendelse til producenter og leverandører</i>	22
1.4.7 <i>Henvendelse til FFFH</i>	22
1.4.8 <i>Danmarks Statistik</i>	23
1.4.9 <i>Øvrige kontakter</i>	23
1.5 PRODUKTINDKØB/INDKØBTE PRODUKTER	23
1.5.1 <i>Indkøbte tuschpenne</i>	24
1.5.2 <i>Indkøbt glimmerlim</i>	25
1.5.3 <i>Indkøbt akrylmaling</i>	26
1.5.4 <i>Indkøbt krympeplast</i>	27
1.6 FORBRUG	27
1.7 INDHOLDSSTOFFER	28
2 SCREENING AF INDHOLDSSTOFFER	29
2.1 ANVENDTE ANALYSEMETODER TIL SCREENINGEN	29
2.1.1 <i>Kvalitativ GC/MS-screening</i>	29
2.1.2 <i>NIR-spektrometrisk screening af krympeplast</i>	30
2.2 RESULTATERNE AF DEN KEMISKE SCREENING	30
2.2.1 <i>GC/MS-screeningsresultater for undersøgte tuschpenne</i>	30
2.2.2 <i>GC/MS-screeningsresultater for undersøgte glimmerlime</i>	33
2.2.3 <i>GC/MS-screeningsresultater for undersøgte gelpenne</i>	33
2.2.4 <i>GC/MS-screeningsresultater for undersøgte akrylmalinger</i>	34
2.2.5 <i>NIR-spektrometrisk undersøgelse af krympeplast</i>	34
2.3 UDVÆLGELSE AF STOFFER TIL KVANTIFICERING OG PRODUKTER	34
3 KVANTITATIVE KEMISKE ANALYSER	39
3.1 ANVENDTE ANALYSEMETODER TIL DE KVANTITATIVE MÅLINGER	39
3.1.1 <i>Kvantitativ GC/MS-analyse</i>	39
3.1.2 <i>Røntgenmåling</i>	40
3.1.3 <i>Formaldehydmåling</i>	40
3.1.4 <i>Indhold i tuschpenne</i>	41

3.1.5	<i>Indhold i akrylmaling</i>	42
3.1.6	<i>Indhold i glimmerlime</i>	43
3.1.7	<i>Indhold af grundstoffer i krympeplast</i>	43
3.2	KOMMENTERING AF RESULTATERNE AF DE UDFØRTE KVANTITATIVE MÅLINGER	43
3.3	LOVGIVNING OG STANDARDER	44
3.4	PRIORITERING AF STOFFER I HOBBYPRODUKTER	45
4	SUNDHEDSMÆSSIG VURDERING	47
4.1	INTRODUKTION	47
4.2	METODE	47
4.2.1	<i>Eksponeringsveje</i>	47
4.2.2	<i>Eksponeringsscenarier</i>	47
4.3	UDVALGTE STOFFER	50
4.3.1	<i>Anilin</i>	50
4.3.2	<i>p-chloranilin</i>	54
4.3.3	<i>N-methylanilin</i>	57
4.3.4	<i>C.I. Pigment Red 3</i>	59
4.3.5	<i>N,N-Dimethylacetamid</i>	61
4.3.6	<i>BIS(2-Ethylhexyl) Adipat</i>	63
4.3.7	<i>P-Anisidin</i>	66
4.3.8	<i>2-Ethoxy Ethanol</i>	69
4.3.9	<i>Citral</i>	71
4.3.10	<i>2-Ethylhexyl acrylat</i>	73
4.3.11	<i>Andre stoffer: Formaldehyd</i>	76
4.3.12	<i>Inhalering</i>	77
4.3.13	<i>Samlet konklusion på sundhedsvurdering</i>	78
5	MILJØMÆSSIG VURDERING	83
5.1	ANILIN	83
5.2	P-CHLORANILIN	84
5.3	ESTIMERING AF UDLEDTE MÆNGDER MILJØSKADELIGE STOFFER	84
6	LISTE OVER FORKORTELSER	87
	REFERENCER	89

Forord

Projektet "Kortlægning og sundhedsvurdering af kemiske stoffer i hobbyprodukter til børn" er udført i perioden 15. marts 2006 til 30. november 2006. Nærværende rapport beskriver resultaterne af undersøgelsen.

Projektet er udført af Teknologisk Institut, Materialedivisionen. Projektansvarlig for Teknologisk Institut har været Paul Lyck Hansen, som samtidig har fungeret som Instituttets kontaktperson over for Miljøstyrelsen.

Ansvarlig for kortlægning har været Kathe Tønning.

Ansvarlig for laboratorieanalyserne har været laboratorieleder Eva Jacobsen Kemi- og Vandteknik med sektionsleder Paul Lyck Hansen som kvalitetssikrer.

For screening og vurdering af sundhedseffekter (forbrugereksponering) og risiko samt miljøeffekter har civilingeniør Bjørn Malmgren-Hansen været ansvarlig med cand.scient. Ole Chr. Hansen som kvalitetssikrer. Uffe Thomsen har endvidere deltaget i kvalitetssikringen af miljøvurderingen.

Projektet har haft til formål at belyse, hvilke problematiske stoffer der forekommer i hobbyprodukter til børn i form af tuschpenne, glimmerlim akrylfarver og krympeplast i forbindelse med brugen af disse ud fra "worst case"-scenarier.

Sammenfatning og konklusioner

Danske børn er dagligt i kontakt med en lang række forskellige hobbyprodukter som fx lim, maling, farver, tuscher og tekstiler. Disse produkter er sjældent målrettet specifikt til børn, da de kan anvendes i mange forskellige sammenhænge. Der er derfor heller ikke nødvendigvis taget hensyn til, at børn har andre forudsætninger end voksne med hensyn til eksponering for evt. sundhedsskadelige stoffer.

Der er i nærværende projekt fokuseret på følgende hobbyprodukter til børn:

- Tuschpenne
- Glimmerlim
- Akrylfarver
- Krympeplast

Børn er defineret som personer op til 14 år.

Kortlægning

I kortlægningen indgår følgende aktiviteter:

- **Kontakt til detailhandel**
I alt 21 butikker er besøgt; heraf 3 hobbyforretninger, 4 legetøjsforretninger, 2 stormagasiner, 3 supermarkeder, 2 discountbutikker, 1 boghandler, 2 byggemarkeder, 1 museumsshop, 1 posthus, 1 papirhandel og endelig 1 grossist. Valget af indkøbte produkter er foretaget i samråd med personalet i den pågældende butik, idet der er taget udgangspunkt i, at der skal være tale om produkter, der appellerer til børn, og produkter, der "sælger godt". Der er efterfølgende sendt spørgeskema til de besøgte forretninger.
- **Søgning på internettet**
De fundne internetbutikker er primært enten legetøjskæder eller lignende, der også har fysiske butikker, som er besøgt, eller internetbutikker, hvis produktsortiment henvender sig til professionelle bruger og ikke appellerer til børn.
- **Kontakt til børneinstitutioner**
Der har været rettet telefonisk kontakt til en række børneinstitutioner (2 børnehaver, 2 fritidsklubber og 1 fritidshjem) for at få oplyst, hvilke produkter de anvender inden for de enkelte produktgrupper, og hvorledes institutionerne foretager indkøb.
- **Kontakt til kunstsoler/kunstklubber for børn**
Der har været rettet telefonisk kontakt til en række kunstsoler/-klubber for børn, og der er efterfølgende sendt spørgeskema til en række af kunstsolerne/-klubberne.
- **Søgning i kataloger**
Reklamekataloger såvel som indkøbskataloger for fx børneinstitutioner er gennemset, og der er rettet henvendelse i form af spørgeskemaer til relevante forhandlere og importører.

- **Kontakt til producenter og leverandører**
Der er udsendt spørgeskema til i alt 36 forhandlere, producenter og importører af henholdsvis tuschpenne, glimmerlim, akrylfarver og krympeplast.
- **Kontakt til Fællesrådet For Formnings- og Hobbymaterialer (FFFH)**
FFFH er en forening af producenter, leverandører og forhandlere af hobbymaterialer i Danmark. FFFH oplyser, at et stadigt stigende antal kommuner har vedtaget, at der i deres børne- og ungeinstitutioner alene anvendes produkter, der er mærket efter FFFHs mærkningssystem.

Forbrug af hobbyprodukter til børn

Det har ikke været muligt at foretage en mængdemæssig opgørelse af forbruget af de 4 produktgrupper via Danmarks Statistik.

Ifølge Danmarks Statistik udgjorde antallet af børn under 14 år i 2006 1.015.879, og det må antages, at stort set alle disse børn/unge regelmæssigt er i kontakt med tuschpenne, mens det ikke nødvendigvis er alle børn, der anvender de øvrige 3 produktgrupper (glimmerlim, akrylfarver og krympeplast).

Kemiske analyser

Den udførte kortlægning viste, at det var overvejende sandsynligt, at de mest kritiske indholdsstoffer var flygtige, organiske komponenter, hvorfor det blev valgt i forbindelse med den udførte kemiske screening samt de efterfølgende kvantitative målinger at fokusere på denne stofgruppe. Derudover er der udført røntgenmålinger for indhold af uorganiske komponenter samt NIR-analyser.

For at opnå en tilstrækkelig følsomhed med den anvendte analysemetode og derigennem den lavest mulige detektionsgrænse, blev det valgt at anvende gaschromatografi kombineret med massespektrometri som analyseprincip.

Der blev først gennemført en kemisk screening med det formål at konstatere, hvilke flygtige, organiske stoffer der kunne måles i de undersøgte produkter. Ved den indledende screening blev der konstateret indhold af mere end 70-80 forskellige organiske stoffer. Omkring 50 af stofferne blev klassificeret med en mulig sundhedsskadelig effekt. Det blev i samråd med Miljøstyrelsen valgt at kvantificere ca. 20 stoffer.

I Tabel 0.1 ses resultaterne af de kvantitative analyser for de produkter, hvori der er konstateret det højeste indhold af de i tabellen nævnte stoffer.

Tabel 0.1 Udvalgte resultater for stofferne med de højeste kvantificerede indhold

Stof	Prøvenr.	Indhold i mg/g												
		10	15	16	17	25	26	29	33	45	50	53	55	61
Anilin										0,22				
p-Chloranilin													0,37	
N-Methylanilin														
C.I Pigment Red 3														
N,N-Dimethylacetamid					0,4									
Bis(2-ethylhexyl)adipat		0,35												
p-Anisin														
2-Ethoxyethanol						19								
Citral				0,7										
2-Ethylhexyl acrylat														0,35
Formaldehyd			59				46	13	63		110	9,5		

Der er i forbindelse med de udførte kvantitative målinger sammenholdt med målinger udført under den kemiske screening observeret, at de forskellige farvevarianter fra samme produkt kan indeholde forskellige komponenter.

Det har ikke været muligt inden for rammerne af dette projekt at foretage målinger af alle farvevarianter af de undersøgte produkter. Det kan således ikke udelukkes, at et eller flere af produkterne kan indeholde komponenter med større indhold af de identificerede stoffer end dokumenteret i forbindelse med de udførte kvantitative målinger, eller at der er sundhedsmæssigt problematiske stoffer, der ikke er blevet identificeret, idet den pågældende farvevariant ikke er blevet udvalgt til analyse.

Sundhedsvurdering

Tuschpenne, gelpenne, glimmerlim og akrylfarver vil, når børn benytter produkterne, i en vis udstrækning ende på huden, hvorfra stofferne kan blive optaget. Alternativt kan stofferne optages via munden, når børnene sutter på fingre, tuscher eller pensler. Der er opstillet eksponeringsscenerier for optag via hud og oralt via munden af tusch, gelpenne, glimmerlim og akrylmaling for børn og unge med udgangspunkt i, at to barnehåndflader bemales, hvilket svarer til 50 cm² og en vægt af produktet svarende til ca. 0,05 g tusch, 1,25 g akrylmaling eller 3 g glimmerlim. Det antages, at den samme mængde kan indtages oralt.

I de undersøgte produkter er der fundet en række sundhedsskadelige stoffer.

I Tabel 0.2 er vist stoffer med langtidseffekter i form af kræftfremkaldende, mutagene eller reproduktionsskadelige effekter (CMR) samt allergene stoffer.

Tabel 0.2 CMR-stoffer og allergene stoffer i tuscher, glimmerlim og akryl farver

Stof	Allergifremkaldende	Reprotoksiske effekter	Kræftfremkaldende effekter	Mutagene effekter
Anilin	X		X (R40)	X
p-chloranilin	X		X (R45)	
N-methyl anilin			X (muligvis ud fra beslægtede stoffer)	
C.I.Pigment Red 3			X (muligvis ud fra forsøg)	
N,N-dimethylacetamid		X (forplantning, barn under graviditet)		
Bis(2-ethylhexyl)adipat		X (teratogent i rotter)		
P-anisidin			X (muligvis ud fra beslægtede stoffer)	
2-Ethoxy ethanol		X (forplantning, barn under graviditet)		
Citral	X			
2-ethylhexyl acrylat	X			
Formaldehyd	X		X (R40)	
O,m el p. chloroisocyanat	X			
benzen				
Phenol				X
N-methyl-p-anisidin	X		X	X
Triethanolamin	X			
N-phenyl-2-pyridinamin	X			
D-limonen	X			
Benzyl alkohol	X			
2(3H)-furanone, 5butyldihydro-	X			

Samlet er der i produkterne fundet:

- 12 allergene stoffer
- 7 stoffer med mulig eller bevist kræftfremkaldende effekt
- 3 stoffer med mutagen effekt
- 3 stoffer med reprotoksisk effekt

P-chloranilin er bl.a. kræftfremkaldende ved en koncentration på 2 mg/kg/dag i mus og rotter, og stoffet er klassificeret som kræftfremkaldende i kategori 2, kan fremkalde kræft. I produkt nr. 55, som er en akrylmaling er indholdet af p-chloranilin målt til 0,37 mg/g. Eksponering via hud er beregnet til 0,031 mg/kg kropsvægt/dag med en antagelse om, at der optages 100 %, og 1,25 g af malingen kommer i kontakt med huden. Det giver en sikkerhedsmargin på 65, og denne bør i dette tilfælde ligge på 1000. Dvs. at der fra dette produkt er en uacceptabel høj udsættelse fra p-chloranilin, som både giver en risiko for kræft og effekt på røde blodlegemer. Herudover kan stoffet give overfølsomhed ved kontakt med huden. Akrylmalingen bliver ikke længere solgt.

Farvestoffet C.I. pigment red 3 er fundet i akrylmaling med produkt nr. 54 i en koncentration på 104 mg/g. Ved en koncentration på 830 mg/kg er der set kræftfremkaldende effekter i 2 % af forsøgsdyr (rotter) og vægttab for 10 %. Det er dog ikke bevist, at de kræftfremkaldende effekter kan overføres til mennesker. Når den orale indtagelse beregnes med udgangspunkt i, at der indtages 1,25 g, er det orale indtag 8,7 mg/kg kropsvægt/dag, hvilket giver en sikkerhedsmargin på 95 og dermed en mindre risiko.

Opløsningsmidlet 2-ethoxy ethanol er fundet i en lyserød og en rød tusch med produkt nr. 25 i koncentrationer på hhv. 1,9 % og 0,74 %. Stoffet er klassificeret som skadeligt for forplantningsevnen i kategori 2.

Risikovurderingen viser dog ingen risiko når børn udsættes for 0,05 g fra tuschen. Produktet er dog ulovligt, da man ikke må sælge kemiske stoffer og produkter til private, som indeholder CMR-stoffer over klassificeringsgrænsen. Tuscher anses for at være kemiske produkter, da væsken i tuschen er et kemisk produkt, som er beregnet til at komme ud. Tuscherne er derfor ulovlige at sælge til private, og de bliver ikke længere solgt.

Der er i alt fundet 10 produkter med tuschpenne, 5 produkter med glimmerlim og 4 produkter med akrylmaling og én gelpen med stoffer der har sundhedsskadelige effekter. Det skal bemærkes, at der kun er undersøgt en delmængde af tuschpennene i hvert produkt (et produkt er fx en pakke med en række tuschpenne i forskellige farver).

I de undersøgte dufttuscher er fundet de allergene stoffer d-limonen, benzylalkohol og citral i koncentrationer på mellem 0,01 og 0,1 vægtprocent.

Et estimat af maksimal fordampning af formaldehyd i et lille børneværelse viser, at formaldehydindholdet i 6 gram (ca. 6 ml) glimmerlim maksimalt kan bidrage med op til 25 % af den anbefalede maksimale indeklimatekoncentration i et børneværelse på 3 * 3 * 2 m. Der vurderes ikke at være sundhedsmæssige effekter ved, at der arbejdes med glimmerlim i et lille børneværelse, men det anbefales ikke at lade børn arbejde med kreationer, hvor der over kort tid bruges større mængder glimmerlim (flere tuber), i små lukkede børneværelser med dårligt luftskifte, da det bidrager til den samlede eksponering fra hjemmet..

Mange af de undersøgte produkter indeholder stoffer, der er klassificeret som skadelige for sundheden. Det er kun få produkter, som i sig selv udgør en risiko, men man skal tage i betragtning at børn og voksne udsættes for stofferne fra flere forskellige kilder. Det er bekymrende, at der i så stor udstrækning anvendes stoffer der har så alvorlige effekter, som der er fundet her.

I følgende produkter er der ikke fundet CMR- eller allergene stoffer.

Akrylmaling: nr. 7, 8, 9, 18, 34, 35, 36, 40, 41, 48, 49, 51 og 56

Tuschpenne: nr. 1, 11, 12, 22, 30, 31, 32, 39, 42, 43, 47, 62, 63 og 64

Gelpenne: nr. 4 og 44

Glimmerlim: nr. 13, 14, 23, 28, 38, 53 - dog er der identificeret formaldehyd med koncentration < 0,01 mg/g i nr. 13, 23, 28, 38 og 53

Lovgivning

De undersøgte produkter er omfattet af bekendtgørelse nr. 329 om klassificering, emballering, mærkning, salg og opbevaring af kemiske produkter, 2002.

Hobbyprodukter til børn betragtes som legetøj og er omfattet af legetøjsbekendtgørelsen nr. 1116, 2003, hvis Sikkerhedsstyrelsen vurderer produkterne til at være legetøj. I legetøjsbekendtgørelsen refereres til standarderne DS/EN 71-1 til 71-7 med sikkerheds- og sundhedskrav for legetøj. I EU regi er udarbejdet en standard for organiske stoffer DS/EN 71-9 som ikke er implementeret i lovgivningen endnu. Produkterne med de kræftfremkaldende primære aminer anilin, p-chloranilin og anisidin overholder ikke krav i standarden for organiske stoffer DS/EN 71-9, idet stofferne ikke må kunne detekteres i farvede væsker fra legetøjet. Det er dog kun for p-chloranilin der identificeres en risiko.

Miljøvurdering

Resultaterne af miljøvurderingen viser, at udledning af stofferne via afvaskede rester af tusch og maling fra børnenes hænder ikke udgør en risiko for vandmiljøet.

Summary and conclusions

Hobby products such as glue, paint, colours, marker pens and textiles are in the hands of children every day, but the marketing of these products is not specifically targeted at children, because these products are used in many other and different connections.

Therefore the products are not always manufactured with due consideration to the fact that children are more sensitive than adults to the effects of hazardous substances.

This survey focuses on the following hobby products:

- Marker pens
- Glitter glue
- Acrylic paint
- Shrink plastic

In the survey children are defined as persons up to an age of 14.

Survey activities

Our investigation activities are described below:

- ***Retailers***
In total we went to 21 places of purchase, hereunder 3 hobby stores, 4 toy stores, 2 department stores, 3 supermarkets, 2 discount stores, 1 bookshop, 2 DIY centres, 1 museum shop, 1 post office, 1 paper store, and 1 wholesaler. The product selection was made in consultation with the shop assistants and the selection was based on the requirement that the products should appeal to children and should sell well. Subsequently, questionnaires were submitted to the contact persons.
- ***Web search***
The shops searched over the internet were toys chain stores or similar, which had also physical shops. Further, more of the webshops had a product range within hobby materials which was primarily directed at professional users.
- ***Child care institutions***
We have been in phone contact with a number of child care institutions (2 nurseries, 2 recreational clubs and 1 after school centre) to obtain information about what type of hobby products they were buying within the different product groups and how they handled their procurement.
- ***Art schools/art clubs for children***
Phone contacts were established and subsequently questionnaires were submitted to a number of art schools/clubs.

- **Catalogue search**
Advertising matters and shopping catalogues for e.g. child care institutions were reviewed and questionnaires were submitted to relevant distributors and importers.
- **Manufacturers and suppliers**
Questionnaires have been submitted to totally 36 distributors and importers of marker pens, glitter glue, acrylic paint and shrink plastic.
- **The Joint Council for Creative and Hobby Materials (FFFH)**
The FFFH is an association of manufacturers, suppliers and distributors of hobby materials in Denmark. FFFH¹ reports that an increasing number of municipalities requests their child and juvenile institutions to use products which comply with the labelling guidelines of FFFH.

Consumption of hobby products

Statistics Denmark was not able to provide consumption figures of the 4 product groups.

According to Statistics Denmark there were 1,015,879 children below 14 years in 2006 and it is presumed that most children were in daily contact with markers pens, whereas not nearly all children are users of the three other product groups (glitter glue, acrylic paints, and shrink plastic).

Chemical analysis

The analysis proved that more critical substances were likely to be volatile, organic components and it was therefore decided to focus on this substance group in the chemical screening and the subsequent quantitative analyses. In addition, X-ray analysis has been carried out for determination of inorganic components and NIR-analysis.

To obtain sufficient sensitivity with the applied analysis method and thus the lowest possible detection limit, it was decided to use gas chromatography combined with mass spectrometry as analysis principle.

Initially, a chemical screening was made in order to determine any volatile, organic substances present in the products. The initial screening detected more than 70-80 different organic substances. Around 50 of these were classified as being hazardous to health. In consultation with the EPA it was decided to quantify approx. 20 substances.

Tabel 0.1 shows the results of the quantitative analyses of the products with the highest content of the substances listed in the table.

Table 0.1 Selected results of the substances with the highest quantified content

Substance	Sample no.	Content in mg/g												
		10	15	16	17	25	26	29	33	45	50	53	55	61
Aniline										0.22				
p-chloroaniline													0.37	
N-Methylaniline														
C.I Pigment Red 3														
N,N-Dimethylacetamide					0.4									
Bis(2-ethylhexyl)adipate		0.35												

¹ Telephone conversation on 9th August 2006 with Birger Schjerning; Schjerning Colours

Substance	Sample no.	Content in mg/g												
		10	15	16	17	25	26	29	33	45	50	53	55	61
p-Anisidine														
2-Ethoxyethanol						19								
Citral			0.7											
2-Ethylhexyl acrylate														0.35
Formaldehyde		59					46	13	63		110	9.5		

By a comparison of the quantitative analysis and the results of the chemical screenings it has been observed that the different colour types from the same product may contain different components.

Within the scope of this project it has not been possible to carry out analyses of all the colour variants in the analysed products and it is thus possible that more of the products may contain components with higher content of the identified substances than demonstrated in connection with the quantitative analyses. Likewise, there may be hazardous substances which have not been identified, because the relevant colour variant was not taken out for analysis.

Health assessment

When children work with marker pens, gel pens, glitter glue and acrylic paint skin contact and absorption through the skin is almost unavoidable. The substances may also be absorbed orally if children are sucking their fingers or are mouthing the objects. Exposure scenarios have been made for skin and oral absorption of marker and gel pens, glitter glue and acrylic paint assuming that ink/paint has been applied to the child's palms, corresponding to 50 cm² and a weight of the product corresponding to approximately 0.05 g marker pen, 1.25 g acrylic paint or 3 g glitter glue. It is assumed that the same amount can be taken in orally.

Tabel 0.2 lists the substances with long-term effects such as carcinogenic, mutagenic or reprotoxic effects (CMR) and allergenic substances.

The demonstrated health effects can be seen from Tabel 0.2.

Table 0.2 CMR and allergenic substances in marker pens, glitter glue, and acrylic paint

Substance	Allergenic	Reprotoxic	Carcinogenic	Mutagenic
Aniline	X		X (R40)	X
p-chloroaniline	X		X (R45)	
N-methyl aniline			X (possibly from related substances)	
C.I.Pigment Red 3			X (possibly from tests)	
N,N-dimethylacetamide		X (reproduction, child during pregnancy)		
Bis(2-ethylhexyl)adipate		X (teratogenic in rats)		
P-anisidine			X (possibly from related substances)	
2-Ethoxy ethanol		X (reproduction, child during pregnancy)		
Citral	X			
2-ethylhexyl Acrylate	X			
Formaldehyde	X		X (R40)	
O,m el p. chloroisocyanat	X			
benzene				
Phenol				X
N-methyl-p-anisidine	X		X	X

Substance	Allergenic	Reprotoxic	Carcinogenic	Mutagenic
Triethanolamine	X			
N-phenyl-2-pyridinamine	X			
D-limonene	X			
Benzyl alcohol	X			
2(3H)-furanone, 5butyldihydro-	X			

In total we detected:

- 12 allergenic substances
- 7 substances with possible or proved carcinogenic effect
- 3 substances with mutagenic effect
- 3 substances with reprotoxic effect

P-chloroaniline is for example carcinogenic at concentrations on 2 mg/kg/day in mice and rats, and the substance is classified as carcinogenic in category 2, as can cause cancer. The content of p-chloroaniline in the acrylic paint no. 55 is analysed to be 0.37 mg/g. The exposure via skin is estimated to be 0.031 mg/kg body weight/day when it is assumed that the uptake is 100 % and 1.25 g of paint is in contact with the skin. This gives a margin of safety on 65, and the margin of safety should in this case be 1000. This gives an unacceptable high exposure of p-chloroaniline, which effect both the risk of cancer and an effect on the red blood cells. P-chloroaniline can also cause sensitisation with contact to the skin. Acrylic paint no. 55 is no longer sold.

The pigment C.I, pigment red 3 has been found in acrylic paint no. 54 in the concentration 104 mg/g. Carcinogenic effects has been seen in 2 % of test animals (rats) at concentrations on 830 mg/kg and weight loss has also been seen in 10 % of the animals at this concentration. It has not been shown that these carcinogenic effects can be transferred to humans. The oral exposure can be estimated to be 8.7 mg/kg bodyweight, when it is assumed that 1.25 g of paint is taken in. This gives a margin of safety on 95 and a small risk.

The solvent 2-ethoxy ethanol is found in a pink and a red marker pen with product no. 25 in the concentrations 1.9 % and 0.74% respectively. The substance is classified as harmful to reproduction in category 2. The risk assessment shows that there is no risk when children are exposed to 0.05 g of the substance from a marker pen. The product is not legal, as it is not allowed to sell chemical substances and preparations with concentrations of CMR-substances higher classification limit. Marker pens are preparations [since it contains ink, which is a preparation, and the purpose of the ink is to come out of the marker pen](#). The marker pens are not legal and are no longer sold.

The result is that hazardous substances have been found in 10 products, 5 being glitter glue products, 4 acrylic paint products and one gel pen. It should be noted that only a part quantity of the marker pens in each product has been analysed (one product is e.g. a packet with a number of marker pens in different colours).

The aroma pens contained the allergenic substances d-limonene, benzyl alcohol and citrale in concentrations of between 0.01 and 0.1 percentage weight

An estimate of maximum evaporation of formaldehyde in a small child's room shows that the formaldehyde content in 6 gram (approx. 6 ml) glitter glue will at the max contribute with up to 25 % of the recommended indoor climate

concentration in a child's room of the size 3 * 3 * 2 m. It is assessed that there are no health effects when glitter glue is used in a small room, but it is recommended that activities with larger amounts of glitter glue (several tubes) should not take place in small child's rooms with insufficient air renewal.

A wide range of the products contain substances classified as harmful to health, but only a small part of the products pose a risk, but both children and adult will be exposed to the substances from different sources. It is therefore disturbing that so many substances in the hobby products have these serious effects.

The following products did not contain CMR or allergenic substances.

Acrylic paint: nos. 7, 8, 9, 18, 34, 35, 36, 40, 41, 48, 49, 51, and 56

Marker pens: nos. 1, 11, 12, 22, 30, 31, 32, 39, 42, 43, 47, 62, 63, and 64

Gel pens: no. 4 and 44

Glitter glue: nos. 13, 14, 23, 28, 38, 53 – however, formaldehyde with concentrations < 0.01 mg/g has been detected in products nos. 13, 23, 28, 38, and 53

Legislation

The analysed products are covered by Statutory Order no. 329 on classification, packaging, labelling, sales, and storage of chemical products, 2002.

Hobby products for children are considered toys and are covered by Statutory Order on Toys no. 1116, 2003 if the Danish Safety Technology Authority estimate the products as toys. The Statutory Order refers to the standards DS/EN 71-1 - 71-7 with safety and health requirements to toys. An EU standard for organic substances, DS/EN 71-9, has been completed, but is not yet legally implemented. The products with the carcinogenic effect, primarily amines aniline, p-chloral-aniline and anisidine do not observe the requirements in the standard for organic substances DS/EN 71-9, as the substances may not be identified in coloured liquids from toys. The only risk identified is from p-chloroaniline.

Environmental assessment

The results of the environmental assessment show that liberation of the chemical substances through washed off residues of ink and paint from the children's hands does not represent a threat to the water environment.

1 Kortlægning

Danske børn er dagligt i kontakt med en lang række forskellige hobbyprodukter som fx lim, maling, farver, tuschpenne og tekstiler. Disse produkter er sjældent målrettet specifikt til børn, da de kan anvendes i mange forskellige sammenhænge. Der er derfor heller ikke nødvendigvis taget hensyn til, at børn har andre forudsætninger end voksne med hensyn til eksponering for evt. sundhedsskadelige stoffer. Dette skyldes især, at børn har større tendens til at få direkte hudkontakt (og evt. slimhindekontakt) til produkterne og i mindre grad er bevidste om indhold af sundhedsskadelige stoffer. Endvidere har børn en større ventilationsrate i forhold til deres legemsvægt, hvorfor de har en større eksponering end voksne ved en given koncentration af et flygtigt stof.

På trods af at der findes mærkningsordninger, der skal gøre det muligt for forældre og indkøbere i daginstitutioner at vælge produkter med lavest muligt indhold af sundheds- og miljøskadelige stoffer, er der generelt et behov for mere viden om indholdsstofferne i sådanne produkter.

De undersøgte produkter er omfattet af bekendtgørelse nr. 329 om klassificering, emballering, mærkning, salg og opbevaring af kemiske produkter, 2002. Således skal produkterne være mærket i henhold til kravene i bekendtgørelsen.

Hvis Sikkerhedsstyrelsen vurderer hobbyartikler til at være legetøj, skal produkterne mærkes med CE-mærket og leve op til de sundheds- og sikkerhedskrav der gælder for legetøj (Bekendtgørelse 1116, 2003). Herudover skal en tube lim eller maling, der indeholder farlige stoffer, mærkes med en fareetikette, der fortæller om sikkerhed og risiko.

For hobbyprodukter til børn indgår følgende produktgrupper i undersøgelsen:

- Tuschpenne
- Glimmerlim
- Akrylfarver
- Krympeplast

Disse typer af produkter udgør et repræsentativt udsnit af de mange produkter, der tilbydes i forretningerne. Tuschpenne og akrylfarver anvendes i udbredt grad til både små og store børn (og voksne) til tegning og maling. Krympeplast er et forholdsvis nyt materiale inden for hobbyartikler. Glimmerlim er et mindre veldefineret produkt, der må formodes at appellere specielt til børn.

1.1 Formål

Formålet med kortlægningen er at etablere et overblik over, hvilke produkter der findes på markedet, og hvor stort forbruget er i Danmark.

Endvidere indsamles viden om mulige indholdsstoffer i produkter via kontakt til producenter og leverandører.

1.2 Afgrænsning

Tuschpenne, akrylmaling etc., der anvendes af børn, er ikke nødvendigvis markedsført til børn. Mange af produkterne anvendes både af børn og voksne.

For de 4 produktgrupper (tuschpenne, akrylfarver, glimmerlim og krympeplast) er det forsøgt at foretage følgende afgrænsninger:

- **Tuschpenne:** 1) Tuschpenne, der via emballage, farve eller andet appellerer særligt til børn. 2) Tuschpenne, der primært er til brug på papir. ***Tuschpenne, der er beregnet til brug på vinduesruder, tekstiler, porcelæn eller lignende, er ikke omfattet af kortlægningen.***
- **Glimmerlim:** Produkter indeholdende en kombination af lim og glimmer; men også glimmerdrys, der skal anvendes sammen med lim. Gelpenne er medtaget under Glimmerlim.
- **Akrylfarver:** 1) Akrylfarver/maling, der primært er til brug på lærred eller papir. 2) Akrylmaling, der primært påføres med redskaber (pensler eller lignende). ***Fingermaling er således ikke omfattet af kortlægningen.***
- **Krympeplast:** Produktet anvendes i overvejende grad af børn.

Endvidere er børn defineret som personer op til 14 år.

1.3 Metode/fremgangsmåde

I kortlægningen indgår følgende aktiviteter:

- Kontakt til detailhandel
- Søgning på Internettet
- Kontakt til børneinstitutioner
- Kontakt til kunstsoler/kunstklubber for børn
- Søgning i kataloger
- Kontakt til producenter og leverandører
- Kontakt til Fællesrådet For Formnings- og Hobbymaterialer (FFFH)
- Kontakt til Danmarks Statistik
- Øvrige kontakter

1.4 Gennemførelse

1.4.1 Besøg i detailforretninger

En række detailforretninger (i alt 20) og en enkelt grossist er besøgt, og udvalget inden for de 4 produktgrupper er besigtiget.

Der er tale om følgende forretnings/butikstyper:

- Hobbyforretninger, 3
- Legetøjsforretninger, 4
- Stormagasiner, 2
- Supermarkeder, 3
- Discountbutikker, 2

- Boghandlere, 1
- Byggemarkeder, 2
- Museumsshops, 1
- Posthuse, 1
- Papirhandel, 1
- Grossist, 1

Der er indkøbt produkter i samtlige besøgte detailforretninger og hos grossisten. Valget af indkøbte produkter er foretaget i samråd med personalet i den pågældende butik, idet der er taget udgangspunkt i, at der skal være tale om produkter, der appellerer til børn, og produkter, der ”sælger godt”.

Der er efterfølgende sendt spørgeskema til de besøgte forretninger eller, hvor det drejer sig om kædebutikker, til disses hovedkontor/-afdeling.

1.4.2 Søgning på internet

Der er foretaget søgninger på internettet. Af Tabel 1.1 fremgår de anvendte søgeord.

Tabel 1.1 Oversigt over søgeord

Søgeord
Tusser
Tusser + børn
Glimmerlim
Glimmerlim + børn
Akrylfarve
Akrylfarve + børn
Krympeplast
Krympeplast + børn

Der er ikke indkøbt produkter via internettet, idet de fundne internetbutikker primært enten er legetøjskæder eller lignende, der også har fysiske butikker, som er besøgt, eller internetbutikker, hvis produktsortiment henvender sig til professionelle brugere og ikke appellerer til børn.

Der er dog enkelte mindre internetbutikker, der har et mindre udvalg af tuscher rettet specielt mod børn. De øvrige produkter henvender sig ikke direkte til børn. Hjemmesiderne omhandler typisk aktivitetsforslag eller eksempler på brug.

1.4.3 Henvendelse til børneinstitutioner

Der har været rettet telefonisk henvendelse til en række børneinstitutioner (2 børnehaver, 2 fritidsklubber og 1 fritidshjem) i en enkelt kommune dels for at få oplyst, hvilke produkter de anvender inden for de enkelte produktgrupper, og dels for at erfare hvorledes institutionerne foretager indkøb.

Det blev oplyst, at institutionerne anvender en leverandør, som opfylder de af kommunen formulerede krav til anvendelse af denne type produkter.

Institutionernes indkøb foregår enten ved besøg af sælger, ved online bestilling eller ved telefonisk henvendelse til leverandøren. Såfremt institutionerne har akut behov for specifikke materialer, foretages indkøbene i en navngiven hobbyforretning.

1.4.4 Henvendelse til kunstsoler/kunstklubber for børn

Der har været rettet telefonisk henvendelse til en række kunstsoler/-klubber for børn, og der er efterfølgende fremsendt spørgeskema omhandlende estimeret forbrug, produktnavne etc. til en række af kunstsolerne/-klubberne.

Spørgeskemaer er tilsendt følgende kunstsoler/-klubber:

- Statens Museum for Kunst, Billedskole
- Børneværksted, Århus Kunstakademi
- Århus Billedskole; Brøbjergskolen
- Børnekulturhuset Fyrtøjet; Odense
- Børnekulturhuset; Brønshøj
- Den Kreative Skole; Fredericia

Der er modtaget besvarede spørgeskemaer fra 3 af de i alt 6 udsendte skemaer.

1.4.5 Søgning i kataloger

Reklamekataloger såvel som indkøbskataloger for fx børneinstitutioner er gennemset, og der er rettet henvendelse i form af spørgeskemaer til relevante forhandlere og importører.

1.4.6 Henvendelse til producenter og leverandører

Der er udsendt spørgeskema til i alt 36 forhandlere, producenter og importører af henholdsvis tuschpenne, glimmerlim, akrylfarver og krympeplast.

Spørgeskemaerne indeholdt spørgsmål om bl.a. produktnavn og forhandlet mængde og indholdsstoffer for de enkelte produktnavne.

Ved svarfristens udløb var der modtaget besvarede spørgeskemaer fra i alt 6 virksomheder. Der blev efterfølgende skriftligt rykket for besvarelser én gang, og dette resulterede i yderligere 4 besvarelser, således at der i alt er modtaget 10 besvarede spørgeskemaer ud af de i alt 36 henvendelser.

Oplysningerne i de besvarede spørgeskemaer er i flere tilfælde meget mangelfulde.

1.4.7 Henvendelse til FFFH

Fællesrådet For Formnings- og Hobbymaterialer (FFFH) er en forening af producenter, leverandører og forhandlere af hobbymaterialer i Danmark. FFFH består i dag af 25 virksomheder ligeligt fordelt mellem producenter, importører og forhandlere. FFFH har udarbejdet en frivillig mærkningsordning og har udarbejdet konkrete krav til formnings- og hobbyprodukter.

FFFHs system inddeler hobbyprodukter efter fastlagte kriterier i fire kategorier med mærkerne A, B, C og D².

² www.FFFH.dk

”Produkter mærket med A kan benyttes af børn fra 3 år. A-mærket betyder, at produktet overholder de sikkerhedskrav, som Fællesrådet For Formnings- og Hobbymaterialer har stillet³.

Produkter mærket B kan benyttes af børn fra 5 år under kyndig vejledning af voksne. Produktet lever ikke op til FFFHs mest restriktive krav (A)².

Produkter mærket C må ikke benyttes af børn og unge under 15 år. Produktet overholder ikke EU-reglerne (legetøjsdirektiv) eller Fællesrådets krav².

Produkter mærket D må kun benyttes af voksne. D-mærket betyder, at produktet er faremærket, fx sundhedsskadeligt, lokalirriterende eller brandfarligt².

Ud over en klassificering i de fire kategorier indeholder FFFHs mærkningssystem også oplysninger om produktets indholdsstoffer, samt vejledning i anvendelse og opbevaring. Oplysninger om produktets indholdsstoffer baserer sig på oplysninger fra producent.

FFFH³ oplyser, at et stadigt stigende antal kommuner har vedtaget, at der i deres børne- og ungeinstitutioner alene anvendes produkter, der er mærket efter FFFHs kriterier.

1.4.8 Danmarks Statistik

Der har været rettet henvendelse til Danmarks Statistik, ligesom der er søgt i databasen ”Statistikbanken”.

Oplysninger fra Danmarks Statistik har dels omhandlet mulighederne for opgørelse af omfanget af forbruget af de enkelte produktgrupper og dels antallet af børn under 14 år.

1.4.9 Øvrige kontakter

1.4.9.1 SKI (Statens og Kommunernes Indkøbs Service A/S)

Statens og Kommunernes Indkøbs Service er kontaktet med henblik på at undersøge, om der foreligger en rammekontrakt på hobbyprodukter til børn. Det blev oplyst, at der ikke foreligger en rammekontrakt på området.

1.5 Produktindkøb/Indkøbte produkter

Udvælgelseskriterierne for indkøb af produkter har, hvad angår tuschpenne og glimmer, primært været, at emballagen har appelleret til børn i form af illustration og/eller farver. Desuden er personalet i de besøgte forretninger blevet spurgt om, hvilke af forretningens produkter inden for den specifikke produktgruppe der sælges med børn som målgruppe.

Krympeplast forudsættes ud fra produktets anvendelsesmuligheder primært at henvende sig til børn.

Akrylfarver er i nogle tilfælde emballeret på en måde, der appellerer til børn, mens produktgruppen i andre tilfælde ikke specielt appellerer til børn, men sælges til både børn og voksne.

³ Telefonsamtalen 09. august 2006 med Birger Schjerning; Schjerning farver

Der er for alle 4 produktgrupper valgt produkter, der ifølge indkøbsstedet sælges i et vist omfang.

Det er tilstræbt at indkøbe både billige og dyrere produkter.

1.5.1 Indkøbte tuschpenne

Tuschpenne er et produkt, der er overordentlig tilgængeligt. Tuschpenne kan købes på tankstationer, i dagligvarebutikker, kiosker, stormagasiner boghandlere, hobbyforretninger etc. En del af tuschpennesalget består af enkeltpartier, der fx er et af "slagnumrene" i den ugentlige reklameavis eller i en discountforretning.

Produktgruppen er forholdsvis let at afgrænse (penne med filtspids), hvorimod afgrænsningen inden for produktgruppen i, hvad der henvender sig til henholdsvis børn og voksne, er betydelig vanskeligere. For en del af produktgruppen er denne afgrænsning enkel (fx tuschpenne til professionelt brug og tuschpenne, der via emballagen, farver eller lignende tydeligvis henvender sig til børn). Men der er en meget stor "gråzone" af tuschpenne, hvor afgrænsningen ikke kan foretages systematisk og entydigt. Dette forhold slår igennem både ved valg af produkter i forbindelse med indkøb og ved eksempelvis importørers og producenters opgørelser over produktsortiment.

Inden for produktgruppen tuschpenne er der indkøbt i alt 26 enheder med fra 1-50 stk. pr. enhed.

Priserne på de indkøbte produkter ligger i intervallet DKK 0,49 til DKK 15,00 pr. tuschpen.

Oversigt over indkøbte tuschpenne, indkøbssted samt prisen pr. tuschpen fremgår af Tabel 1.2.

Tabel 1.2 Oversigt over indkøbte tuschpenne

Produkt nr.	Indkøbssted	Antal stk. pr. enhed	Pris pr. stk. i DKK
1	Boghandel	10	3,00
3	Boghandel	5	13,99
5	Boghandel	10	12,00
10	Discountbutik	50	0,49
11	Stormagasin	10	1,00
12	Stormagasin	10	2,00
16	Hobbyforretning	8	3,63
17	Hobbyforretning	12	2,42
22	Discountbutik	6	0,83
25	Supermarked	50	0,60
30	Legetøjsforretning	12	2,50
31	Supermarked	10	2,50
32	Supermarked	12	2,08
39	Grossist	1	11,19
42	Stormagasin	8	6,24
43	Stormagasin	5	9,99
45	Stormagasin	10	15,00
46	Legetøjsforretning	12	4,92
47	Legetøjsforretning	10	5,90
52	Papirhandel	12	5,38
57	Supermarked	10	3,00
58	Supermarked	12	1,91
59	Supermarked	20	1,00
62	Legetøjsforretning	12	4,16
63	Legetøjsforretning	10	3,50
64	Museumsshop	10	9,98

1.5.2 Indkøbt glimmerlim

Glimmerlim er en produktgruppe, der taler til børns æstetiske sans (hovedsageligt piger), men det er også en produktgruppe, der anvendes af voksne (fx ved fremstilling af invitationer til bryllupper etc.).

En del glimmerlimprodukter forekommer (ligesom tuschpenne) som varer, der er importeret som enkeltpartier, der sælges som særtilbud og ikke efterfølgende indgår som en fast del af varesortimentet.

Inden for produktgruppen glimmerlim er indkøbt i alt 11 enheder med fra 1 stk. til 9 stk. pr. enhed. Der er indkøbt dels glimmerlim i en form for pen (hylster i blødt materiale, som glimmerlimen kan trykkes ud af), og dels løs glimmer, der drysses på lim.

Priserne på de indkøbte produkter ligger i intervallet DKK 1,00 til DKK 9,67 pr. glimmerpen/holder med glimmer.

Oversigt over indkøbt glimmerlim, indkøbssted samt prisen pr. glimmerlim fremgår af Tabel 1.3.

Tabel 1.3 Oversigt over indkøbt glimmerlim

Produkt nr.	Indkøbssted	Antal stk. pr. enhed	Pris pr. stk. i DKK
13	Stormagasinet	6	3,33
14	Hobbyforretning	3	9,67
15	Hobbyforretning	5	7,80
23	Posthuse	5	1,00
26	Supermarked	6	4,99
28	Legetøjsforretning	3 + 6	4,44
29	Legetøjsforretning	6	6,66
33	Supermarked	6	3,66
38	Grossist	1	7,75
53	Legetøjsforretning	6	6,66
50	Papirhandel	6	7,08

Det er valgt at medtage gelpenne, selvom disse hverken kan kategoriseres som tuschpenne eller et egentligt glimmerprodukt. Der er kun indkøbt få produkter i kategorien (3 pakker med henholdsvis 3, 6 og 30 stk.).

Gelpenne henvender sig også til både børn og voksne. Gelpenne med glimmer sælges ifølge oplysninger i besøgte butikker i overvejende grad til børn, mens voksne hovedsageligt køber gelpenne uden glimmer.

Priserne på de indkøbte produkter ligger i intervallet DKK 1,67 til DKK 11,65 pr. glimmerpen/beholder med glimmer.

Oversigt over indkøbte gelpenne, indkøbssted samt prisen pr. gelpen fremgår af Tabel 1.4.

Tabel 1.4 Oversigt over indkøbte gelpenne

Produkt nr.	Indkøbssted	Antal stk. pr. enhed	Pris pr. stk. i DKK
2	Boghandel	6	2,49
4	Boghandel	30	1,67
44	Stormagasinet	3	11,65

1.5.3 Indkøbt akrylmaling

Meget få af de indkøbte produkter i denne produktgruppe kan siges at henvende sig direkte til børn. For nogle enkelte produkters vedkommende er emballagen af en sådan udformning, at det må forventes, at den primært appellerer til børn, eller produkterne er indkøbt i en legetøjsforretning.

Ved indkøb af akrylmaling i dagligvareforretninger, hobbyforretninger og byggemarkeder er produkterne valgt efter konferering med personalet eller børn/unge.

Der er indkøbt i alt 18 enheder med akrylfarver. Enhederne er i 15 tilfælde enkelttuber/-flasker/-dunke og i 3 tilfælde en pakke med 12 små tuber/bøtter.

Priserne på de indkøbte produkter ligger i intervallet DKK 7,99 til DKK 66,46 pr. 100 ml.

Oversigt over indkøbt akrylmaling, indkøbssted samt prisen pr. 100 ml. akrylmaling fremgår af Tabel 1.5.

Tabel 1.5 Oversigt over indkøbt akrylmalning

Produkt no.	Indkøbssted	Volumen pr. enhed	Pris pr. 100 ml i DKK
6	Discountbutikker	75 ml	13,28
7	Discountbutikker	75 ml	13,28
8	Discountbutikker	75 ml	13,28
9	Discountbutikker	12 x 1,8 ml	33,94 (0,61 pr. enhed)
18	Hobbyforretning	500 ml	13,80
34	Supermarked	75 ml	33,27
35	Supermarked	75 ml	33,27
36	Supermarked	75 ml	33,27
40	Grossist	200 ml	19,97
41	Grossist	500 ml	7,99
48	Legetøjsforretning	100 ml	22,00
49	Legetøjsforretning	100 ml	22,00
51	Papirhandel	12 x 10 ml	66,46 (6,65 pr. enhed)
54	Byggemarked	250 ml	13,98
55	Byggemarked	12 x 12 ml	20,80 (2,50 pr. enhed)
56	Supermarked	250 ml	13,98
60	Byggemarked	100 ml	24,00
61	Byggemarked	100 ml	24,00

1.5.4 Indkøbt krympeplast

Krympeplast er et relativt nyt materiale og forhandles i et begrænset antal butikker. Det har i nærværende projekt udelukkende været muligt at finde produktet i enkelte hobbyforretninger. I de øvrige butikstyper, der er besøgt, har personalet ikke kendt til eksistensen af produktet, ligesom der har været forespørgsler om, hvad krympeplast er, fra nogle af de importører, producenter og lignende, der har fået tilsendt spørgeskema. Ifølge FFFH³ er krympeplast et produkt, der allerede efter kun 2-3 år på markedet er på vej ud igen.

Inden for produktgruppen krympeplast er indkøbt i alt 5 enheder med fra 1 ark til 5 ark. pr. enhed.

Priserne på de indkøbte produkter ligger i intervallet DKK 7,95 til DKK 17,44 pr. ark.

Oversigt over indkøbt krympeplast, indkøbssted samt prisen pr. ark fremgår af Tabel 1.6.

Tabel 1.6 Oversigt over indkøbt krympeplast

Produkt nr.	Indkøbssted	Ark pr. pakke	Pris pr. ark i DKK
19	Hobbyforretning	4	11,00
20	Hobbyforretning	4	11,00
21	Hobbyforretning	5	7,95
24	Hobbyforretning	3	8,17
37	Grossist	1	17,44

1.6 Forbrug

Det har ikke været muligt at foretage en mængdemæssig opgørelse af forbruget af de 4 produktgrupper via Danmarks Statistik.

SKAT oplyser, at der er en selvstændig KN-kode⁴ for tuschpenne; men det er ikke muligt at afgøre, hvor stor en del af mængden af tuschpennene, der forbruges af henholdsvis børn og voksne.

⁴ KN-kode er et 8-cifret varekodenummer (KN ~ Kombineret Nomenklatur)

Hvad angår de øvrige 3 produktgrupper (glimmerlim, akrylmaling og krympeplast), oplyser SKAT, at der ikke findes KN-koder, der omhandler disse produkter alene.

Oplysninger fra producenter, importører og forhandlere er ikke tilstrækkeligt omfattende, præcise og detaljerede til, at det er muligt at foretage et estimat over forbruget i Danmark.

Ifølge Danmarks Statistik udgjorde antallet af børn under 14 år i 2006 1.015.879, og det må antages, at stort set alle disse børn/unge regelmæssigt er i kontakt med tuschpenne, mens det ikke nødvendigvis er alle børn, der anvender de øvrige 3 produktgrupper (glimmerlim, akrylfarver og krympeplast).

1.7 Indholdsstoffer

Efter indkøb af henholdsvis tuschpenne, glimmerlim, akrylmaling og krympeplast blev der med henblik på at indhente oplysninger om bl.a. indholdsstoffer i de indkøbte produkter rettet henvendelse til forhandlere, producenter og importører.

Kun 10 af de i alt 36 forhandlere, producenter og importører, der har fået tilsendt spørgeskema, har svaret på henvendelsen. Af de 10 besvarelser, der er modtaget, er det ikke alle, der har oplyst om indholdsstoffer i produkterne. Oplysningerne om indholdsstoffer begrænser sig ikke til de eksakt indkøbte produkter, men omhandler produkter generelt inden for kategorierne hos de enkelte forhandlere/producenter/importører.

2 Screening af indholdsstoffer

Med udgangspunkt i informationer omkring indholdsstoffer indsamlet i forbindelse med kortlægningsfasen, er der udført kemiske screeninger for hhv. organiske samt uorganiske komponenter.

Der er, afhængig af produktgruppe (tuschenne, glimmerlim, gelpenne, akrylmaling og krympeplast), sammensat et analyseprogram til screening for evt. indhold af sundhedsmæssigt problematiske stoffer. Den udførte kortlægning viste, at det hovedsageligt drejer sig om produkter baseret på forskellige organiske stoffer. Der er derfor i forbindelse med den udførte kemiske screening fokuseret på denne stofgruppe.

Ud over screeningen er der foretaget kvantitative røntgenmålinger for identifikation af uorganiske stoffer i hhv. akrylmaling, glimmerlim og krympeplast. Resultaterne af disse målinger er beskrevet i kap. 3, Kvantitative kemiske analyser.

De undersøgte krympeplastprodukter er screenet ved NIR-spektrometri for at måle, hvorvidt disse indeholder PVC med risiko for indhold af phthalater.

Der er udført en kemisk screening på alle produkter gengivet i Tabel 1.2, Tabel 1.3, Tabel 1.4, Tabel 1.5 og Tabel 1.6.

2.1 Anvendte analysemetoder til screeningen

Den udførte kemiske screening er baseret på hhv. GC/MS-analyse og NIR-spektrometri. De specifikke parametre for de anvendte metoder er beskrevet i det efterfølgende.

2.1.1 Kvalitativ GC/MS-screening

Der er i forbindelse med den udførte kvalitative GC/MS-screening udvalgt delprøver ud af de undersøgte produkter. Det er således tilstræbt at udvælge et bredt udvalg af de forskellige farvevarianter blandt de forskellige produkter.

Der er foretaget 3 forskellige ekstraktioner afhængig af produkttype.

Tuschpenne og gelpenne

Der er analyseret en halv tuschpen svarende til 0,1–1 gram prøve (ekskl. filtrør og afhængig af type), der blev ekstraheret med 10 ml dichlormethan tilsat brombenzen og o-terphenyl som interne standarder.

Glimmerlime

Der er afvejnet ca. 2 gram, som efterfølgende er opslæmmet i vand og ekstraheret med 3 ml pentan tilsat toluen- d_8 og naphthalen- d_8 som interne standarder.

Akrylmalinger

Der er afvejnet ca. 0,1 gram, der efterfølgende blev ekstraheret i en blanding af 10 ml methanol og 15 ml dichlormethan tilsat brombenzen og o-terphenyl som interne standarder.

Ekstrakterne er efterfølgende analyseret gaschromatografisk ved GC/MS. Analyseparametre anvendt til den kvalitative GC/MS-analyse er vist i Tabel 2.1.

Tabel 2.1 GC/MS-analyseparametre

GC/MS-instrument	Agilent HP 5973 ALS
GC-parametre	Bæregas: Helium, konstant flow ved 1,5 ml/min. Ovnprogram.: 35 °C i 1 min., 10 °C/min. til 325 °C, 325 °C i 2 min. Kolonne: CP-sil 5CB, 25 m x 0,25 mm id., 0,25 µm filmtykkelse
MS-parametre	Autotune Scan mode: 35-550 m/z Solvent delay: 3 min

Påviste komponenter er i forbindelse med den udførte screening alene identificeret ved sammenligning med NIST MS-bibliotek. AMDIS er anvendt som deconvuleringssoftware.

2.1.2 NIR-spektrometrisk screening af krympeplast

En skive af krympeplasten med radius 40 mm blev analyseret direkte i NIR-instrumentet. Spektrene sammenlignes visuelt med spektre af referencestoffer.

Tabel 2.2 NIR-analyseparametre

NIR-instrument	Technicon 500
Måleområde	1000-2500 nm
Interval	5 nm

2.2 Resultaterne af den kemiske screening

De stoffer, der er identificeret i forbindelse med den udførte screening, er sammenfattet i de følgende tabeller.

Resultaterne er opdelt efter produkttype, og de stoffer, der er identificeret, er markeret med "X". Alle identificerede stoffer er vist med CAS-nr.

Der er i forbindelse med den udførte screening ikke foretaget nogen vurdering af mængden af de identificerede stoffer i produktet.

Det var ikke muligt inden for rammerne af dette projekt at foretage målinger af alle farvevarianter af alle undersøgte produkter. For at undersøge variationen af indholdsstoffer inden for ét produkt blev alle farvevarianter af produkt nr. 16 medtaget i den kemiske screening.

2.2.1 GC/MS-screeningsresultater for undersøgte tuschpenne

Tabel 2.3 Resultaterne af den udførte GC/MS-screening af tuschpenne

Identifikation	CAS-nr.	Prøvenr.												
		1	22	3	5	10	11	12	16	17	30	31	32	39
Propylen glykol	57-55-6							X	X	X	X			
N,N-Dimethylacetamid	127-19-5									X				
3-Hexen-1-ol	544-12-7								X					
Ethylbenzen og xylener	100-41-4						X							

Identifikation	CAS-nr.	Prøvenr.												
		1	22	3	5	10	11	12	16	17	30	31	32	39
1,3-Butanediol	107-88-0				X									
1-Hydroxy-2-propanon	116-09-6	X							X					
Cyclohexanon	108-94-1					X								
1,2-Propanediol-2-acetat	6214-01-3	X							X					
2-Butoxy-ethanol	111-76-2			X										
Hexylen glykol	107-41-5	X												
1,3-Dioxan	505-22-6								X					
Diethylen glykol	111-46-6		X	X	X							X	X	X
Glycerin	56-81-5						X							X
o-Methylstyren	611-15-4					X								
2-Pyrrolidinon	616-45-5													X
N-Methyl-anilin	100-61-8					X								
1,4-Dioxaspiro(4,5)decan	177-10-6					X								
2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)-ethanol acetate	3610-27-3		X									X	X	
2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol	112-34-5		X		X									
Methenamin	100-97-0			X										
1,2,3-Propantriol diacetat	102-62-5	X							X				X	
Triethylen glykol	112-27-6				X									
4,4-Dimethyl-2,5-dioxo-1-imidazolindinemethanol	16228-00-5			X	X									
Tetramethylindolin	13034-76-9											X		
1,2,3-Propantriol triacetat	102-76-1	X	X						X				X	X
5,5-Dimethyl-2,4-imidazolidinedione og tilsvarende forbindelser	77-71-4			X	X									
1,3,3-Trimethyl-2-methylen indolin	118-12-7											X		
3-Phenyl-2-propenoic acid methyl ester	103-36-6								X					
3-Methoxy-4,7-dimethyl-1H-isoindol	100813-60-3					X						X		
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol	126-86-3			X										
1-Hexyl-3-butenyl acetat	2833-33-2	X	X											
5-Hexyldihydro-2(3H)-Furanon	706-14-9								X					
Tetraethylen glykol	112-60-7									X				
3-Isopropyl-2,3-dimethyl-Indolin	18781-62-9											X		
Carbamic acid, butyl-,3-iodo-2-propynyl ester	55406-53-6				X									
4-(Diethylamino)-benzaldehyd	120-21-8											X		
2,2'-(Phenylimino)bis-ethanol	120-07-0									X				
Pentaethylene glykol	4792-15-8									X				
Trogers base	72151-03-2					X								
Hexagol	2615-15-8									X				
1,4-Benzen dicarboxylsyre bis(2-hydroxyethyl) ester	959-26-2			X	X					X				
2-Butenedioic acid bis(2-ethylhexyl) ester	141-02-6									X				
Cyclopentanecarboxylic acid octyl ester	100912-19-4					X								
Heptaethylen glykol	5617-32-3									X				
Oleic acid	112-80-1											X		
bis-2(Ethylhexyl) hexanedioic acid ester	103-23-1					X								
Diisooctyl phthalat	117-84-0					X								
Octaethylen glykol	5117-19-1									X				

Tabel 2.3 Resultaterne af den udførte GC/MS-screening af tuschpenne

Identifikation	CAS-nr.	Prøvenr.													
		42	43	45	46	52	57	58	59	62	63	64	25	47	
Propylen glykol	57-55-6		X	X										X	
2-Ethoxy ethanol	110-80-5												X		
2-Butoxy ethanol	111-76-2		X	X							X	X	X		
Benzaldehyd	100-52-7	X								X					
Diethylene glykol	111-46-6	X					X	X	X	X	X	X	X		
Glycerin	56-81-5	X									X	X			
1,1'-Oxydi-2-propanol	110-98-5					X				X			X		
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7												X		
Ditert.butoxy methan	2568-93-6		X												
Acetophenon	98-86-2	X													
1-Propanol, 3,3'-oxybis-	2396-61-4												X		
Pyrrolidinon	616-45-5												X		
1,2,3-Propantriol monoacetat	106-61-6											X			
Chlorobenzaldehyd	89-98-5								X						
2-Ethyl hexansyre	149-57-5		X												
2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol	112-34-5	X									X				
p-Meth-1-en-8-ol	98-55-5										X				
p-Anisidin	104-94-9						X								
1,2,3-Propantriol diacetat	102-62-5											X			
N-Methyl-p-anisidin	5961-59-1						X	X							
Isobornyl acetat	125-12-2										X	X			
Tetramethylindolin	13034-76-9						X								
1,2,3-Propantriol triacetat	102-76-1	X	X									X			
1,3,3-Trimethyl-2-methylene indolin	118-12-7						X	X	X						
Triethanolamin	102-71-6			X	X										
3-Methoxy-4,7-dimethyl-1H-isoindol	100813-60-3						X	X							
Methylparaben	99-76-3					X				X					
Tetraethylen glykol	112-60-7		X										X		
N-Phenyl-2-pyridinamin	6631-37-4						X	X	X						
4-(Diethylamino)-benzaldehyd	120-21-8						X								
4-(2-Cyanoethyl)methylamino-benzaldehyd	94-21-3						X	X							
Sorbitol	50-70-4	X													
1,4-Benzenedicarboxylic acid bis(2-hydroxyethyl) ester	959-26-2				X										

Tabel 2.4 Resultaterne af den udførte GC/MS-screening af pr. nr. 16

Identifikation	CAS-nr.	Rød	Grøn	Brun	Orange	Gul	Lyseblå	Lyserød	Sort
Propylen glykol (1,2-proanediol)	57-55-6	X		X	X	X	X	X	X
1-Butanol, 3-methyl-, acetate eller isomer	123-92-2						X		
3-Hexen-1-ol	544-12-7	X						X	
Hexanal	66-25-1							X	
1-Hexanol	111-27-3							X	
1-Butanol, 3-methyl-, acetate eller isomer	123-92-2						X		
1,2-Propanediol, diacetate	623-84-7			X					
D-Limonen	5989-27-5				X				
Benzyl alcohol	100-51-6								X
Eucalyptol	470-82-6		X						
2-Furanmethanol, 5-ethylenyltetrahydro-, alpha.,alpha.,5-trimethyl-, cis- (eller isomer!)	5989-33-3					X			
Benzene, methyl (1-methylethenyl)-	26444-18-8					X			
1,3,7-Octatriene, 3,7-dimethyl eller 3-carene	502-99-8				X				
3-Caren	13466-78-9					X	X		
Nonanal	124-19-6				X				
Isopulegol	7786-67-6		X						
Cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-	529-00-0		X						

Identifikation	CAS-nr.	Rød	Grøn	Brun	Orange	Gul	Lyseblå	Lyserød	Sort
methylethyl)-									
Acetic acid, phenylmethyl ester	140-11-4								X
Cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-	529-00-0		X						
L-menthol	2216-51-5		X						
Menthol	89-78-1		X						
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)	1195-32-0					X			
Cyclohexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, [1R-(1.alpha.,2.beta.,5.alpha.)]- eller menthol eller tilsvarende terpen	2216-51-5		X						
Decanal	112-31-2				X				
Pulegon	89-82-7		X						
Beta-myrcen	123-35-3					X			
2(3H)-Furanone, 5-butyldihydro-	104-50-7			X					
2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-	5392-40-5				X	X			
Isopulegolacetat	57576-09-7		X						
Triacetin	102-76-1	X						X	
piperonal	120-57-0			X					
cis-2,6-Dimethyl-2,6-octadien	2492-22-0					X			
2-Propenoic acid, 3-phenyl-, methyl ester	103-26-4	X							
Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy-	621-59-0						X		
Dodecanal	112-54-9				X				
Caryophyllen	87-44-5		X						
2(3H)-Furanone, 5-hexyldihydro-	706-14-9	X		X					

2.2.2 GC/MS-screeningsresultater for undersøgte glimmerlime

Tabel 2.5 Resultaterne af den udførte GC/MS-screening af glimmerlime

Identifikation	CAS-nr.	Prøvenr.										
		53	33	28	13	14	15	23	26	29	38	50
Phenol	108-95-2								X			
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7									X		
2-Phenoxy ethanol	122-99-6	X	X	X						X		
n-Alkaner (C21+)						X						

2.2.3 GC/MS-screeningsresultater for undersøgte gelpenne

Tabel 2.6 Resultaterne af den udførte GC/MS-screening af gelpenne

Identifikation	CAS-nr.	Prøvenr.		
		2	4	44
Diethylene glykol	111-46-6		X	
Glycerin	56-81-5		X	X
Methylparaben	99-76-3		X	
1H-Benzotriazole	95-14-7		X	
BHT	128-37-0	X		
3,3'-Dimethylbenzidin	119-93-7	X		

2.2.4 GC/MS-screeningsresultater for undersøgte akrylmalinger

Tabel 2.7 Resultaterne af den udførte GC/MS-screening af akrylmalinger

Identifikation	CAS-nr.	Prøve nr.								
		6	7	8	9	18	34	35	36	40
Propylene glykol	57-55-6						X			
2-Butoxy-ethanol	111-76-2				X					
Dipropylene glykol monomethyl ether	34590-94-8					X				
Glycerin	56-81-5									
1-(2-Methoxypropoxy)-2-propanol	13429-07-7					X				
Benzoic acid, methyl ester	93-58-3				X					
Chloroanilin	106-47-8	X								
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol	144-19-4	X								
2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol	112-34-5	X	X	X						
Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester	74367-33-2	X	X	X	X	X		X	X	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	74367-34-3	X	X	X	X	X	X	X	X	
1-Dodecanol	112-53-8	X		X					X	
Diethylene glykol dibenzoat	120-55-8				X					
Bis(2-butoxyethyl) phthalat	117-83-9									X

Tabel 2.7 Resultaterne af den udførte GC/MS-screening af akrylmalinger

Identifikation	CAS-nr.	Prøve nr.								
		41	48	49	54	55	51	61	60	56
Dipropylene glykol monomethyl ether	34590-94-8							X	X	
Glycerin	56-81-5			X						
1-(2-Methoxypropoxy)-2-propanol	13429-07-7							X	X	
Chloroanilin	106-47-8					X				
Chloroisocyanato benzene	104-12-1					X				
2-Phenoxy ethanol	122-99-6	X								
2-Propenoic acid, 2-ethylhexyl ester	103-11-7							X	X	
1-Propanol, 2,2'-oxybis-	108-61-2						X			
1-Propanol, 3,3'-oxybis-	2396-61-4						X			
Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester	74367-33-2							X	X	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	74367-34-3							X	X	
Butanedioic acid, bis(2-methylpropyl) ester	925-06-4						X			
Butanedioic acid, methyl-, bis(1-methylpropyl) ester	57983-31-0						X			
Hexanedioic acid, bis(2-methylpropyl) ester	141-04-8						X			
2-Naphthalenol, 1-[(4-methyl-2-nitrophenyl)azo]- (Toluidine Red)	2425-85-6				X					

2.2.5 NIR-spektrometrisk undersøgelse af krumpeplast

Tabel 2.8 Resultaterne af den udførte NIR-screening af krumpeplast

Identifikation	CAS-nr.	Prøve nr.				
		19	20	21	24	37
Polystyren	9003-53-6	x	x	x	x	X

2.3 Udvælgelse af stoffer til kvantificering og produkter

Der blev identificeret en række forskellige stoffer ved den indledende kemiske screening. Der blev i samråd med Miljøstyrelsen gennemført en udvælgelse af stoffer til kvantificering, samt de produkter, hvor kvantificeringen af stoffer skulle udføres.

Udvælgelsen blev foretaget på baggrund af oplysninger anført i Tabel 2.9 og ud fra en prioriteringsmodel, som beskrives i det følgende.

Tabel 2.9 Stoffer fundet ved screening af udvalgte produkter med GC/MS

Navn	CAS-nr.	Klassificering	Forekomst Antal produkter	Udvælges ¹
2-Ethoxy ethanol	110-80-5	REP2;R60-61 R10 Xn;R20/21/22	1	X
N,N-Dimethylacetamid	127-19-5	REP2;R61 Xn;R20/21	1	X
1-Hydroxy-2-propanon	116-09-6	** Ej på liste måske som propanon XI;R36 R66	1	
Cyclohexanon	108-94-1	R10 Xn;R20	1	X
2-Butoxy-ethanol	111-76-2	Xn;R20/21/22 Xi;R36/38	7	
Hexylene glykol	107-41-5	Xi;R36/38	1	
1,3-Dioxan	505-22-6	* Xn;R22	1	
Benzaldehyd	100-52-7	Xn;R22	14	
Diethylene glykol	111-46-6	Xn;R22	1	X
Phenol	108-95-2	T;R23/24/25 C;R34 Xn;R48/20/21/22 MUT3 ;R68	1	X
O-Methylstyren	611-15-4	Xn;R20 N;R51/53	1	
Pyrrolidon	616-45-5	* Xn;R22	2	
Acetophenon	98-86-2	Xn;R22 Xi;R36	1	
N-Methyl-anilin	100-61-8	T;R23/24/25—R;33 - N;50/53	1	X
1,4-Dioxaspiro(4,5)decan	177-10-6	* N;R50/53	1	X
Chloroanilin	106-47-8	CARC2;R45 T;R23/24/25 R43 N;R50/53	2	X
Chloroisocyanato benzene	104-12-1	* Xn;R22 R43	1	X
2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)-ethanol acetat	3610-27-3	* R52/53	3	
Chlorobenzaldehyd	89-98-5	C;R34	1	
2-Ethyl hexansyre	149-57-5	REP3;R63	1	
2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol	112-34-5	Xi;R36	5	
2-Phenoxy ethanol	122-99-6	Xn;R22 Xi;R36	5	X
2-Propenoic acid, 2-ethylhexyl ester	103-11-7	Xi;R37/38 R43	2	X
p-Anisidin	104-94-9	Tx;R26/27/28 R33 N;R50	1	
Methenamin	100-97-0	F;R11 R42/43	1	
2-Phenoxy ethanol	122-99-6	Xn;R22 Xi;R36	5	
4,4-Dimethyl-2,5-dioxo-1-imidazolindinemethanol	16228-00-5	* Xn;R22	2	
N-Methyl-p-anisidin	5961-59-1	* Mut3;R40 Carc3;R40 R43	2	
1,2,3-Propantriol triacetat	102-76-1	** Ej på liste (irriterende på øjne, hsdB)	5	
3-Phenyl-2-propenoic acid methyl ester	103-36-6	** Ej på liste, ethyl cinnamate duftstof	1	
Triethanolamin	102-71-6	* R43	2	
3-Methoxy-4,7-dimethyl-1H-isoindol	100813-60-3	**Ej på liste måske som 3131-52-0 R41	2	X
1-Dodecanol	112-53-8	*N;R51/53	3	
Methylparaben	99-76-3	Ej på liste, paraben (mindst skadelige)	3	
5-Hexyldihydro-2(3H)-Furanon	706-14-9	** Ej på liste (chemid:LD50 rotte intravenøs=56 mg/kg)	1	
1H-Benzotriazol	95-14-7	*Xn;R22	1	
Butyleret hydroxytoluen (BHT)	128-37-0	*Xn;R22;R50/53	1	
N-Phenyl-2-pyridinamin	6631-37-4	*R43	3	
Hexanedioic acid, bis(2-methylpropyl) ester = Diisobutyladipat)	141-04-8	*N;R51/53	1	
4-(Diethylamino)-benzaldehyd	120-21-8	*Xn;R22	1	
4-(2-Cyanoethyl)methylamino-benzaldehyd	94-21-3	** Ej på liste benzaldehyd er mærket R22	2	

Navn	CAS-nr.	Klassificering	Forekomst Antal produkter	Udvælges ¹
3,3'-Dimethylbenzidin	119-93-7	Carc2;R45 Xn;R22 N;R51/53	1	
1,4-Benzenedicarboxylic acid bis(2-hydroxyethyl) ester = Bis(hydroxyethyl)terephthalat	959-26-2	** Phthalat	4	X
2-Butenedioic acid bis(2-ethylhexyl) ester	141-02-6	*R43	1	
Bis(2-butoxyethyl) phthalat	117-83-9	* N;R50/53, ** phthalat	1	
Bis-2(ethylhexyl) hexanedioic acid ester (Bis(2-ethylhexyl)adipat)	103-23-1	** Phthalat	1	
Diisooctyl phtalat	117-84-0	** Phthalat	1	
2-Naphthalenol, 1-[(4-methyl-2-nitrophenyl)azo]- (Toluidine Red)	2425-85-6	** Azofarve	1	X

1: Stoffer til kvantificering er valgt ud fra sundhedsskadelig effekt, forventet koncentration og forekomst i produkter som beskrevet nedenfor

*: Selvklassificering, se tekst.

** : Supplerende oplysninger, se tekst.

I Tabel 2.9 er kun vist stoffer, hvor der er fundet en klassificering i henhold til Listen over farlige stoffer (*Miljøministeriet, 2005*) eller den vejledende liste til selvklassificering

Stofferne er vist efter en grov skala for fordampelighed, idet de er vist efter retentionstid. Stoffer, som findes i starten af listen, må derfor forventes i højere grad at blive emitteret til luft og dermed med risiko for optagelse via luftveje.

For de stoffer, som er mærket med "**", er klassificeringen hentet fra den vejledende liste til selvklassificering (*Vejledende liste, Miljøstyrelsen 2001*).

For stoffer, som er mærket med "***" er der fundet supplerende oplysninger, som gør dem relevante at undersøge ud fra et sundhedsmæssigt synspunkt, herunder at stofferne tilhører en stofgruppe, som generelt er uønsket af sundhedsmæssige grunde (fx phthalater).

Ud over de udvalgte stoffer til kvantificering formodes der at være et indhold af formaldehyd i glimmerlim, samt duftstoffer i dufttusserne i produkt nr. 16, som vil blive kvantitativt analyseret.

Prioriteringen er foretaget ud fra en vurdering af sundhedsfare * koncentration, hvor et antaget niveau af koncentration af stof er bedømt ud fra peakhøjde på gaschromatogrammer i den kvalitative analyse.

Ved vurdering af forholdsmæssig sundhedsfare er stoffer mærket med T, Tx samt CMR eller allergene stoffer vægtet kraftigere end stoffer mærket med Xn, Xi.

I udvælgelsen er taget hensyn til at få repræsenteret stoffer i forhold til, hvor hyppigt stofferne forekommer i produkterne.

Efter udvælgelsen af sundheds- eller miljøfarlige stoffer er der udvalgt 12 produkter, som repræsenterer de væsentligste af stofferne og om muligt også de forventet højeste koncentrationer.

Udvalgte produkter til kvantificering af stoffer

Tuschpenne

Nr. 10 i farverne orange og lilla,

nr. 16 i farverne rød, brun, orange, gul og sort, analyseres kun for duftstoffer,

nr. 17 i farverne rød og lyserød,

nr. 25 i farverne rød og lyserød,

nr. 45 i farverne grøn og hvid og

nr. 57 i farverne orange og lyserød

Priser omfatter 0,49-3,63 kr. bortset fra produkt 45, som er i den dyre ende af prisskalaen.

Gelpenne

Nr. 4 i metal gul og pastel pink

Dette er det billigste produkt.

Akrylfarver

Nr. 54 i rød-302,

nr. 55 i lys grøn og ultramarinblå

nr. 61 i kobber metal

De udvalgte farver dækker prisspredningen.

Glimmerlim

Nr. 26 i guld, lilla, grøn og sølv

nr. 29 orange/gul, pink, lyseblå og guld

Produkterne er på et mellempri sniveau.

Krympeplast

Ingen produkter er udvalgt, da der ikke er fundet indhold af PVC, som kan være tilsat phthalater.

3 Kvantitative kemiske analyser

Efter samråd med Miljøstyrelsen blev der af listen af identificerede stoffer foretaget en udvælgelse til kvantificering.

3.1 Anvendte analysemetoder til de kvantitative målinger

De udførte kvantitative målinger er baseret på GC/MS-analyse og røntgenmåling. De specifikke parametre for de anvendte metoder er beskrevet i det efterfølgende.

3.1.1 Kvantitativ GC/MS-analyse

Der er foretaget 3 forskellige ekstraktioner afhængig af produkttype.

Tuschpenne og gelpenne

En halv tuschpen svarende til 0,1-1 gram prøve (ekskl. filtrør og afhængig af type), blev ekstraheret med 10 ml dichlormethan tilsat brombenzen og o-terphenyl som interne standarder.

Glimmerlime

Der blev afvejet 1 gram, som blev opløst i vand og efterfølgende ekstraheret i 3 ml pentan tilsat brombenzen og o-terphenyl som interne standarder.

Akrylmaling

Der blev afvejet 0,1 gram, der blev ekstraheret i en blanding af 10 ml methanol og 15 ml dichlormethan tilsat brombenzen og o-terphenyl som interne standarder.

Ekstrakterne er efterfølgende analyseret gaschromatografisk ved GC/MS.

Tabel 3.1 GC/MS-analyseparametre

GC/MS-instrument	Agilent HP 5973 ALS
GC-parametre	Bæregas: Helium, konstant flow ved 0,8 ml/min Ovnprogram.: 40 °C i 0 min., 10 °C/min. til 300 °C, 300 °C i 0 min. Kolonne: Zebron ZB-5ms w/Guardian, 30 m x 0,25 mm id., 0,25 µm filmtykkelse
MS-parametre	Autotune Scan mode: 40-550 m/z Solvent delay: 3.10 min

Kalibreringen af den anvendte metode er foretaget fra detektionsgrænsen til ca. 2-20 mg/g prøve afhængig af den enkelte parameter og den afvejede mængde prøve. Detektionsgrænsen fremgår af de efterfølgende resultatskemaer.

Analyseusikkerheden er beregnet ud fra de udførte dobbeltbestemmelser og fremgår af efterfølgende resultatskemaer.

Ekstrakterne fra den kvalitative screening er for udvalgte prøver analyseret igen. Der er ikke noteret vægt eller dobbeltbestemmelse i forbindelse med den kvalitative bestemmelse, hvorfor usikkerhed for disse målinger ikke kan bestemmes.

3.1.2 Røntgenmåling

Prøverne blev afskåret i størrelser, der passede med holderne til røntgenudstyret.

Prøverne blev analyseret direkte, og indholdet af grundstoffer med atomnummer højere end 10 blev beregnet over for standarder af rene grundstoffer eller simple salte.

Måleusikkerheden ved analysemetode er $\pm 20\%$.

Tabel 3.2 Parametre for røntgenanalysen

Røntgenudstyr	Bølgelængdedispersivt røntgenudstyr model Philips PW 2400 med UNIQUANT beregningsprogram
Tælletid	6-20 sek. pr. grundstof
Effekt rør	2400 W

3.1.3 Formaldehydmåling

0,01-0,5 gram prøve opløses i 5 ml vand. Indholdet af formaldehyd derivatiseres med PFBOA og analyseres ved SPME-GC/MS.

Tabel 3.3 GC/MS-analyseparametre

GC/MS-instrument	Thermo Electron DSO
GC-parametre	Bæregas: Helium, konstant tryk ved 20 psi Ovnprogram.: 35 °C i 5 min., 25° C/min. til 260 °C hold i 2 min. Kolonne: ZB-1MS, 20 m x 0,18 mm id., 0,18 µm filmtykkelse
MS-parametre	Autotune Scan mode: 40-300 m/z Solvent delay: 0,1 min
SPME-parametre	SPME-fiber: 85µm Carboxen/PDMS

Kalibreringen af den anvendte metode er foretaget i området 30-1500 mg/kg prøve.

Detektionsgrænsen for den anvendte analysemetode er bestemt til 0,05 mg/kg, og analyseusikkerheden fremgår af resultaterne vist i Tabel 3.8.

3.1.4 Indhold i tuschpenne

Tablet 3.4 Analyseresultater for tuschpenne, mg/g (\pm standardafvigelse i mg/g)

Identifikation	CAS-nr.	Produkt nr.				Detektionsgrænse
		10 Lilla	10 orange	17 Rød	17 Lysegrøn	
2-Ethoxy ethanol	110-80-5	-	-	-	-	0,05-0,5
N,N-Dimethylacetamid	127-19-5	-	-	0,22 ($\pm 0,01$)	0,40	0,01-0,1
Cyclohexanon	108-94-1	1,1 ($\pm 0,1$)	0,54	-	-	0,01-0,1
2-Butoxy-ethanol	111-76-2	-	-	-	-	0,01-0,1
Diethylene glykol	111-46-6	-	-	-	-	0,1-1
Anilin*	62-53-3	-	-	-	-	0,01-0,1
N-Methyl-aniline	100-61-8	-	0,44	-	-	0,01-0,1
1,4-Dioxaspiro(4,5)decan	177-10-6	0,32 ($\pm 0,03$)	-	-	-	0,01-0,1
Pyrrolidinon	616-45-5	-	-	-	-	0,01-0,1
p-Anisidin	104-94-9	-	-	-	-	0,01-0,1
N-Methyl-p-anisidin	5961-59-1	-	-	-	-	0,01-0,1
Triethanolamin	102-71-6	-	-	-	-	3-30
3-Methoxy-4,7-dimethyl-1H-isoindol**	100813-60-3	0,16 ($\pm 0,01$)	0,27	-	-	0,01-0,1
N-Phenyl-2-pyridinamin	6631-37-4	-	-	-	-	0,01-0,1
4-(Diethylamino)-benzaldehyd	120-21-8	-	-	-	-	0,01-0,1
4-(2-Cyanoethyl)methylamino-benzaldehyd***	94-21-3	-	-	-	-	0,3-3
bis(2-Ethylhexyl)-hexanedioic acid ester	103-23-1	0,32 ($\pm 0,02$)	0,35	-	-	0,01-0,1

"-" Betyder mindre end detektionsgrænsen.

Tablet 3.4 Analyseresultater for tuschpenne, mg/g (\pm standardafvigelse i mg/g)

Identifikation	CAS-nr.	45	45	57	57	25	25	Detektionsgrænse
		Grøn	Hvid	Orange	lyserød	lyserød	rød	
2-Ethoxy ethanol	110-80-5	-	-	-	-	19 (± 3)	7,4	0,05-0,5
N,N-Dimethylacetamid	127-19-5	-	-	-	-	-	-	0,01-0,1
Cyclohexanon	108-94-1	-	-	-	-	-	-	0,01-0,1
2-Butoxy-ethanol	111-76-2	-	-	-	-	-	0,11	0,01-0,1
Diethylene glykol	111-46-6	-	-	16 (± 2)	>100	10 (± 1)	>100	0,1-1
Anilin*	62-53-3	0,22 ($\pm 0,05$)	-	-	-	0,11 ($\pm 0,02$)	-	0,01-0,1
N-Methyl-aniline	100-61-8	0,99 ($\pm 0,18$)	-	0,10 ($\pm 0,01$)	-	-	-	0,01-0,1
1,4-Dioxaspiro(4,5)decan	177-10-6	-	-	-	-	-	-	0,01-0,1
Pyrrolidinon	616-45-5	-	-	-	-	0,61 ($\pm 0,15$)	7,44	0,01-0,1
p-Anisidin	104-94-9	-	-	-	0,12	-	-	0,01-0,1
N-Methyl-p-anisidin	5961-59-1	-	-	-	0,36	-	-	0,01-0,1
Triethanolamin	102-71-6	-	13	-	-	-	-	3-30
3-Methoxy-4,7-dimethyl-1H-isoindol**	100813-60-3	0,40 ($\pm 0,06$)	-	-	0,24	-	-	0,01-0,1
N-Phenyl-2-pyridinamin	6631-37-4	-	-	-	0,05	-	-	0,01-0,1
4-(Diethylamino)-benzaldehyd	120-21-8	-	-	-	0,04	-	-	0,01-0,1
4-(2-Cyanoethyl)methylamino-benzaldehyd***	94-21-3	-	-	-	4,3	-	-	0,3-3
bis(2-Ethylhexyl) hexanedioic acid ester	103-23-1	-	-	-	-	-	-	0,01-0,1

"-" Betyder mindre end detektionsgrænsen.

* Indholdet af anilin er estimeret over for N-methyl-anilin.

** Indholdet af 3-methoxy-4,7-dimethyl-1H-isoindol.

*** Forbindelsen er estimeret over for 4-(diethylamino)-benzaldehyd pga. aktuelle standard ikke kunne fremskaffes.

Tabel 3.5 Analyseresultater for tuschpen nr. 16, mg/g (\pm standardafvigelse i mg/g)

Identifikation	CAS-nr.	16	16	16	16	16	Detektionsgrænse
		Rød**	Brun	Orange	Gul	Sort	
D-Limonen	5989-27-5	-	-	0,21 ($\pm 0,04$)	-	-	0,01
Benzyl alcohol	100-51-6	-	-	-	-	0,96 ($\pm 0,05$)	0,01
5-Butyldihydro-2(3H)-Furanon*	104-50-7	-	0,43 ($\pm 0,13$)	-	-	-	0,01
Citral (3,7-dimethyl-2,6-octadienal)	5392-40-5 (trans: 106-26-3, cis: 141-27-5)	-	-	0,30 ($\pm 0,06$)	0,70 ($\pm 0,05$)	-	0,01
5-Hexyldihydro-2(3H)-furanon	706-14-9	0,07	0,28 ($\pm 0,13$)	-	-	-	0,01

"-" Betyder mindre end detektionsgrænsen.

* Forbindelsen er estimeret over for 5-hexyldihydro-2(3H)-Furanone, idet aktuel standard ikke kunne fremskaffes.

** Den præcise vægt og usikkerhed kendes ikke, da den er udtaget i forbindelse med den kvalitative screening. Resultatet er beregnet over for en gennemsnitlig vægt af nr. 16, brun.

3.1.5 Indhold i akrylmaling

Tabel 3.6 Analyseresultater for akrylmaling, mg/g (\pm standardafvigelse i mg/g)

Identifikation	CAS-nr.	Produkt nr.			Detektionsgrænse
		54 Rød	55 Lys grøn	61 kobber	
Chloroaniline	106-47-8	-	0,37 ($\pm 0,08$)	-	0,1
2-Propenoic acid, 2-ethylhexyl ester	103-11-7	-	-	0,35 ($\pm 0,08$)	0,1
Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester*	74367-33-2	-	-	1,44 ($\pm 0,97$)	0,1
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester*	74367-34-3	-	-	1,79 ($\pm 0,03$)	0,1
2-Naphthalenol, 1-[(4-methyl-2-nitrophenyl)azo]- (Toluidine Red)	2425-85-6	104 (± 11)	-	-	20

"-" Betyder mindre end detektionsgrænsen.

* Forbindelsen er estimeret over for 2-ethylhexyl-2-propenoic acid ester, idet aktuel standard ikke kunne fremskaffes.

Tabel 3.7 Grundstoffer i akrylmaling i mg/g fundet over detektionsgrænsen

Identifikation	CAS-nr.	8	18	34	35	36	41	Detektionsgrænse
		Sort	Pink	Gul	Ultra marin	Rose Madder	Blank dækfarve	
Chrom		-	-	-	-	-	0,034	0,01
Nikkel		-	-	-	-	-	-	0,01
Kobber		-	-	-	-	-	-	0,01
Zink		-	-	0,039	0,021	-	-	0,01
Sølv		-	-	-	-	-	-	0,01
Tin		-	0,015	-	-	-	0,035	0,01
Barium		-	-	-	-	0,10	-	0,01
Bly		0,021	-	-	-	-	-	0,01

"-" Betyder mindre end detektionsgrænsen.

Tabel 3.7 Grundstoffer i akrylmaling i mg/g fundet over detektionsgrænsen

Identifikation	CAS-nr.	49	51	54	55	60	61	Detektionsgrænse
		Sølv	Mørk brun	Rød-302	Ultramarinblå	Sølv	Kobber-metal	
Chrom		-	0,047	-	-	-	-	0,01
Nikkel		-	-	-	-	-	0,043	0,01
Kobber		-	0,059	-	-	-	-	0,01
Zink		-	-	-	0,017	-	-	0,01
Sølv		-	-	-	-	0,025	-	0,01
Tin		0,075	0,013	-	-	0,022	-	0,01
Barium		-	-	160	0,61	5,0	5,1	0,01

Bly		-	-	0,024	-	-	-	0,01
-----	--	---	---	-------	---	---	---	------

"-" Betyder mindre end detektionsgrænsen.

3.1.6 Indhold i glimmerlime

Tabel 3.8 Formaldehyd i glimmerlime

Produkt nr.	Formaldehyd [mg/kg]	Analyseusikkerhed [%-RDS]
13 Pink	0,43	2,1
15 Rød	59	9,6
23 Grøn	0,06	18
26 Lilla	46	0,21
28 Grøn	0,94	36
29 Lysblå	13	7,1
33 Guld	63	0,80
38	0,59	17
50 Lilla	110	13
53 Guld	9,5	11

Tabel 3.9 Analyseresultater - glimmerlime, mg/g (\pm standardafvigelse i mg/g)

Identifikation	CAS-nr.	Prøve nr.		Detektionsgrænse
		26 Sølv	29 Pink	
Phenol	108-95-2	0,054 ($\pm 0,003$)	-	0,02
2-Phenoxy ethanol	122-99-6	-	0,24 ($\pm 0,01$)	0,02

"-" Betyder mindre end detektionsgrænsen.

Tabel 3.10 Grundstoffer i glimmerlim, mg/g

Identifikation	CAS-nr.	Prøvenr.						Detektionsgrænse
		14 Rød	26 Guld	28 Mørk lilla	33 Grøn	38	50 Orange	
Chrom		0,17	0,066	-	-	-	-	0,01
Kobber		-	-	0,12	0,015	-	-	0,01
Zink		-	-	-	-	0,017	0,22	0,01
Tin		1,1	0,017	-	-	-	-	0,01
Antimon		-	-	0,22	-	-	-	0,01

"-" Betyder mindre end detektionsgrænsen.

3.1.7 Indhold af grundstoffer i krympeplast

Tabel 3.11 Grundstoffer i krympeplast, mg/g

Identifikation	CAS-nr.	Prøvenr.					Detektionsgrænse
		19	20	21	24	37	
Aluminium		0,16	-	-	-	0,62	0,02
Silicium		0,096	-	-	-	0,21	0,02
Calcium		1,7	-	-	-	0,19	0,01
Titanium		11	-	-	-	17	0,01
Zink		0,13	0,084	0,079	0,079	0,20	0,01

"-" Betyder mindre end detektionsgrænsen.

Der er i forbindelse med den udførte røntgenanalyse ikke detekteret indhold af øvrige grundstoffer.

3.2 Kommentering af resultaterne af de udførte kvantitative målinger

Det er i forbindelse med de udførte kvantitative målinger sammenholdt med målinger udført under den kemiske screening observeret, at de forskellige farvevarianter fra samme produkt ofte indeholder forskellige komponenter.

Det har ikke været muligt inden for rammerne af dette projekt at foretage målinger af alle farvevarianter af de undersøgte produkter. Det kan således ikke udelukkes, at en eller flere af produkterne kan indeholde komponenter med større indhold af de identificerede stoffer end dokumenteret i forbindelse med de udførte kvantitative målinger, eller at der er sundhedsmæssigt problematiske stoffer, der ikke er blevet identificeret, idet den pågældende farvevariant ikke er blevet udvalgt til analyse.

Disse variationer vurderes ligeledes at være årsagen til, at flere af de komponenter, der blev påvist i forbindelse med de kvalitative screeninger, ikke kunne detekteres i samme produkt i forbindelse med de kvantitative målinger, idet disse blev foretaget på forskellige farvevarianter. Derudover er der i forbindelse med den kvalitative undersøgelse anvendt deconvuleringssoftware, som gør det muligt at påvise lave indhold, som det ikke har været muligt efterfølgende at kvantificere.

Prøve nr. 4 var udvalgt til den kvantitative undersøgelse. Der kunne i den farvevariant, der blev udvalgt til den kvantitative måling, ikke måles indhold af de stoffer, der blev identificeret i forbindelse med screeningen.

3.3 Lovgivning og standarder

Tusch, lim og akrylmaling er omfattet af kravene til mærkning omfattet af bekendtgørelse nr. 329 om klassificering, emballering, mærkning, salg og opbevaring af kemiske produkter, 2002 jf. § 1 og § 2.

De undersøgte hobbyprodukter er af Sikkerhedsstyrelsen vurderet at være omfattet af kravene til legetøj i legetøjsbekendtgørelse nr. 1116 fra 2003 (**Bekendtgørelse, 2003**) og (**Sikkerhedsstyrelsen, 2006**).

Af Legetøjsbekendtgørelsens §4 fremgår, at legetøj ikke må bringes i omsætning, hvis det indebærer fare for sikkerheden eller sundheden for brugerne. I bekendtgørelsens bilag 2 er angivet grænseværdier for tungmetaller, og det er angivet, at legetøjet ikke må indeholde farlige stoffer eller præparater, som defineret i direktiv 67/548/EØF og direktiv 88/379/EØF, i mængder der kan skade sundheden for børn, som bruger legetøjet.

Der findes en række standarder for sikkerhedskrav til legetøj som nævnt i legetøjsbekendtgørelsens Bilag 3 (DS/EN 71-1 til DS/EN 71-7). Der er siden bekendtgørelsen udkom udarbejdet standarder for organiske kemiske stoffer (**DS/EN 71-9, EN 71-10 og EN 71-11**) som endnu ikke er harmoniserede.

I denne standard indgår krav for tilgængelige væsker i legetøj under punkt 4.2 Disse væsker må ikke være klassificeret som giftige, sundhedsskadelige, ætsende, irriterende eller sensibiliserende i henhold til Direktiv 1999/45/EC. Herudover må der ikke indgå stoffer, som er klassificeret som kræftfremkaldende, mutagene eller reproduktionstoksiske i kategori 1 og 2.

I standard EN 71-9 er der i tabel 1 angivet grænser for farvede væsker, idet krav for farvestoffer (tabel 2b) og primære aromatiske aminer (tabel 2C) skal overholdes. I standardens tabel 2c er specifikt nævnt 4-chloranilin, o-anisidin og anilin, som alle er fundet i produkterne. For disse stoffer er det under A.11 angivet, at de ikke bør kunne detekteres i legetøjet i henhold til (**DS/EN 71-11**).

Det skal her bemærkes, at de fundne koncentrationer af stoffer er i størrelsesordenen 100-400 ppm, hvilket er mange gange over detektionsgrænserne angivet i standarden.

Det må derfor konkluderes, at der er fundet primære aromatiske aminer i tuscher og akrylmaling i en koncentration, som er langt over kravene for detektionsgrænser i (**DS/EN 71-9 og DS/EN 71-11**). Tuscher og akrylmaling med primære aminer overholder således ikke kravene til indhold af organiske stoffer i standarderne.

3.4 Prioritering af stoffer i hobbyprodukter

På baggrund af den gennemførte sundhedsmæssige screening i afsnit 2.3 samt den kvantitative analyse er der i samarbejde med Miljøstyrelsen udvalgt en række stoffer til en videre sundhedsmæssig vurdering.

Stofferne omfatter:

- Anilin
- P-chloranilin
- N-methylanilin
- C.I. Pigment Red 3
- N,N-Dimethylacetamid
- Bis (2-ethylhexyl)adipat
- p-anisidin
- 2-ethoxy ethanol
- Citral
- 2-ethylhexyl acrylat

Herudover vurderes sundhedseffekterne for formaldehyd.

Stoffer, som benyttes til vurdering af miljøeffekt, omfatter:

- Anilin
- Chloranilin

Disse stoffer er særdeles giftige for vandlevende organismer og det ene stof – chloranilin er svært nedbrydeligt, hvorfor stofferne er egnede i en vurdering af en worst case-effekt.

4 Sundhedsmæssig vurdering

4.1 Introduktion

I dette kapitel bliver de potentielle sundhedsmæssige effekter af de identificerede stoffer vurderet. Vurderingens fokus er rettet mod børn i børnehave- og skolealderen.

For hvert af de identificerede og kvantificerede stoffer foreligger der oplysninger om stoffernes identitet og om deres kemiske og fysiske egenskaber. Oplysningerne omhandler tilstandsform, smeltepunkt, kogepunkt, vægtfylde, damptryk og opløselighed.

Der er blevet foretaget en gennemgang af tilgængelig litteratur. Der er blevet fokuseret på evne til optagelse gennem hud og effekter på oral indtagelse. De vigtigste testresultater og virkninger præsenteres. Målet har været at finde data for NOAEL/LOAEL (No or Low Observed Adverse Effect Levels) på de udvalgte stoffer eller andre relevante data, som måtte være tilgængelige.

På baggrund på NOAEL eller lignende data samt mængden af stof, barnet udsættes for, kan der beregnes en sikkerhedsmargin (MOS), og på baggrund af denne kan det vurderes, hvorvidt stoffet potentielt har en negativ sundhedsmæssig virkning ved brug af de testede produkter.

4.2 Metode

4.2.1 Eksponeringsveje

Ud fra den indledende sundhedsmæssige screening er der fundet sundhedsskadelige stoffer i tuschpenne, gelpenne, glimmerlim og akrylfarver, men ikke i krympeplast.

Det antages, at stofferne kan absorberes (optages) i kroppen ved oral indtagelse via slimhinderne i munden, hvis børnene sutter på produkterne og ved gennemtrængning af hud. Hvis nogle stoffer har et højt damptryk kan indtagelse ved indånding (inhalering) og optagelse over lungerne også være relevant via fordampning fra tegninger mv., som børnene fremstiller.

4.2.2 Eksponeringsscenarier

Mængden, som optages, vil være afhængig af, hvorledes børnene bruger produkterne.

Følgende er baseret på samtaler med forældre og kendskab til praksis i børnehaver/skoler.

Vedrørende tuschpenne og gelpenne er det velkendt, at børn i perioder kan finde på at male på sig selv, sutte på tuschpennene eller bruge dem som læbestift. Herudover kan der være afsmitning til hud, når børnene tilfældigt rører ved deres tegninger.

Ved brug af tuscher og gelpenne overføres en forholdsvis begrænset mængde stof forholdsvis langsomt til papiret.

Glimmerlim kan blive overført til børnenes hud, når de klemmer limen ud, eller når børnene kommer til at røre ved deres produkter under fremstillingen, eller inden glimmerlimen er tør (limen er forholdsvis lang tid om at størkne). Børn kan ifølge samtaler med forældre også finde på at sutte på produkterne, anvende dem som læbestift eller farve deres tunge og således komme til at sluge noget af produktet. Større mængder lim kan forholdsvis hurtigt blive overført til papirprodukter, og fordampning fra et væsentligt areal må formodes at forekomme.

Akrylfarver vil kunne overføres via berøring med hud dels under fremstilling og dels mens produkterne tørrer og indirekte til munden, ved at børn sutter på fingrene eller penslerne. Forholdsvis store flader vil være belagt med farverne, og fordampning af stoffer fra fladerne vil således forekomme.

Der findes ingen oplysninger i TGD (2003) vedrørende mængden, som overføres.

I stedet er forsøgt at danne nogle realistiske eksponeringsscenarier ud fra samtaler med forældre.

Eksponeringsscenarier

Tuschpenne og gelpenne

Hudkontakt

Areal. Det antages, at der bemales, hvad der svarer til to barnehåndflader af 5*5 cm (50 cm²), og at dette kan forekomme en gang dagligt i værste tilfælde. Stoffer antages optaget efter log K_{ow}. Mængden, som overføres til papir, er bestemt ved at bemale et kvadratisk areal på papir, differensveje og omregne til vægt per eksponeringsareal (se Tabel 4.1). Mængden er bestemt til 0,05 g for 50 cm².

Oralt

Det antages, at mængden, som indføres oralt, svarer til mængden, der overføres til hud (0,05 gram/dag).

Luftveje

Umiddelbart antages mængden at være begrænset. For letfordampelige stoffer foretages en vurdering af momentan fordampning af alt overført stof til henholdsvis nærzone (1,5 m³) og et typisk børneværelse med volumen på 18 m³. Værdierne sammenlignes med arbejds-hygieniske grænseværdier.

Glimmerlim

Hudkontakt

Her kan større mængder komme i kontakt med huden. Som worst case antages at børn overfører 3 ml = 3 g til huden, svarende til vægten af et tæt bemalet areal på 50 cm² (se Tabel 4.1).

Oralt

Det er antaget, at der i værste tilfælde indtages en mængde via mund, svarende til mængden tilført hud (3 gram).

Inhalering

For letfordampelige stoffer foretages en vurdering af momentan fordampning af alt overført stof til henholdsvis nærzone (1,5 m³) og et typisk børneværelse med volumen på 18 m³. Værdierne sammenlignes med arbejds hygiejniske grænseværdier.

Akrylfarver

Hudkontakt

Mængderne, som vil være i hudkontakt, er større end ved tuschpenne. Som worst case er antaget, at mængden svarer til et tæt bemalet areal på 50 cm² (se Tabel 4.1). Mængden er bestemt til 1,25 g.

Oralt

Det er antaget, at der i værste tilfælde indtages en mængde via mund svarende til mængden tilført hud (1,25 gram).

Inhalering

For letfordampelige stoffer foretages en vurdering af momentan fordampning af alt overført stof til henholdsvis nærzone (1,5 m³) og et typisk børneværelse med volumen på 18 m³. Værdierne sammenlignes med grænseværdier for arbejdsmiljø.

Tabel 4.1 Resultater af forsøg med tæt farvning/bemaling af 100 cm² papir

Nr.	Type	Vægt (g/100 cm ²)
17	Tuschpen	0,108
45	Tuschpen	0,134
4	Gelpen	0,195
54	Akrylfarve	2,760
55	Akrylfarve	3,059
61	Akrylfarve	1,785
26	Glimmerlim	5,550
29	Glimmerlim	6,186

	g	Benyttet værdi
Tuschpen	0,121	0,1
Gelpen	0,195	0,2
Akrylfarve	2,535	2,5
Glimmerlim	5,868	6

Vægt

Vægt af eksponerede børn er sat som worst case til 15 kg, svarende til et 3 årigt barn, som netop er begyndt i børnehaven.

Det er vurderet, at alle børn vil kunne komme i kontakt med produkterne.

Eksponeringsscenerierne er defineret i henhold til EUs Technical Guidance Document (***TGD, 2003***).

Optagelsen af et stof enten via hud eller oralt beregnes som:

$$I = Q * M * F / BW$$

Hvor:

I Optagelse pr. dag per kg kropsvægt

Q Koncentration af stof (mg stof/gram prøve)

M Indtagen mængde stof (gram pr. dag)
F Fraktion af stof, som absorberes
BW Kropsvægt (kg)

Hvis der ikke findes tilgængelige data for optagelse gennem huden, antages 100 % optagelse ($F = 1$), hvis stoffets $\log K_{ow} < 4$, og 10 % optagelse ($F = 0,1$), hvis $\log K_{ow} < -1$ og $\log K_{ow} > 4$.

Hvis der ikke findes tilgængelige data for optagelse gennem mundens slimhinder (oralt), antages 100 % optagelse dvs. $F = 1$.

Risikovurdering

I vurderingen af de sundhedsmæssige risici skal den beregnede eksponering, dvs. optagelse sammenlignes med NOAEL eller lignende værdier. Da NOAEL typisk er baseret på tests på dyr, beregnes en sikkerhedsmargin (MOS: Margin of Safety) ved at dividere NOAEL i mg/kg k.v med eksponeringen/optagelsen.

Hvis dataene for dyr er baseret på et kronisk langtidsstudie af høj kvalitet, er sikkerhedsfaktoren i risikovurderingen typisk 10. De anvendte sikkerhedsfaktorer, der anvendes til udledning af en NOAEL for mennesker, er tit baseret på dyreforsøg med fx mus eller rotter. Der anvendes fx en faktor 10 for ekstrapolation mellem arter (forskellige arter) og en faktor 10 til brug for at beskytte følsomme individer inden for arten, såsom børn. Hvis dataene er baseret på LOAEL eller et subkronisk studie, tilføjes der en yderligere sikkerhedsfaktor (typisk 10). Den totale sikkerhedsfaktor er det samlede produkt af de individuelle sikkerhedsfaktorer.

I vurdering af sundhedsmæssige virkninger bruges MOS ikke til sensibiliserende virkninger, da virkningerne ikke har en nedre koncentrationsgrænse.

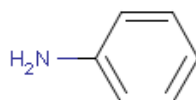
4.3 Udvalgte stoffer

Stofferne, som er beskrevet i det følgende, er udpeget til at være mest væsentlige, hvad angår sundhedsrisiko ved brug af produkterne.

4.3.1 Anilin

4.3.1.1 Identitet

Navn	Anilin
CAS-nr.	62-53-3
EINECS-nr.	200-539-3
Molekylformel	C_6H_7N
Stoffets opbygning	



Molvægt (g/mol)	93,13
Synonymer	Benzenamin, phenylamin
Beskrivelse	Stoffet er en olieagtig væske, som er farveløs i ren tilstand.
Kogepunkt	184,1 °C (<i>Lide, D.R., 1998-1999</i>)
Smeltepunkt	-6 °C (<i>Lide, D.R., 1998-1999</i>)
Opløselighed	36.000 mg/l, 25 °C, vand (<i>Yalkowski SH, 1992</i>) Stoffet er blandbart med ethanol, ethyl ether, acetone (<i>Lide, D.R., 1998-1999</i>)
Fordelingskoefficient	0,9 (<i>Hansch, 1995</i>)
Log K _{ow}	
Damptryk	0,49 mm Hg ved 25 °C (<i>Daubert, T.E., 1989</i>)
Lugt	Aromatisk aminagtig lugt (<i>NIOSH, 1997</i>)

4.3.1.2 Fundne mængder

Stoffet er fundet i produkt nr. 45 (grøn farve) i en koncentration på 0,22 mg/gram (0,022 %) og i produkt nr. 25 (lyserød) med 0,11 mg/kg.

4.3.1.3 Stoffets funktion

Anilin anvendes til syntese af en række kemikalier, herunder gummiacceleratorer, farvestoffer, herbicider, pesticider, farmaceutiske stoffer (*hsdb*) og (*EC 2004*).

4.3.1.4 Klassificering og grænseværdier

Stoffet er opført på listen over farlige stoffer (*Miljøministeriet, 2005*) og klassificeres som:

T;R23/24/25	Giftig ved indånding, hudkontakt og indtagelse
R48/23/24/25	Alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding, hudkontakt og indtagelse
Carc 3;R40	Mulighed for kræftfremkaldende effekt
Xi;R41	Risiko for alvorlig øjenskade
R43	Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden
Mut3;R68	Mulighed for varig skade på helbred
N;R50	Meget giftig for organismer, der lever i vand

Grænseværdien for arbejdsmiljø er 1 ppm, svarende til 4 mg/m³ med en anmærkning HK, dvs. stoffet kan optages gennem huden og er optaget på listen over stoffer, der anses for at være kræftfremkaldende (*AT 2005*).

B-værdien, som viser de maksimale koncentrationer, der er acceptable i omgivelserne er måske et bedre mål i denne sammenhæng. Der er en B-værdi på 0,08 mg/m³ (se B-værdivejledningen, *Miljøstyrelsen 2002*).

4.3.1.5 Sundhedsmæssige effekter

Der er fundet data vedrørende sundhedsmæssige effekter i TOXNET og i tilknyttede databaser. Stoffet findes som datablad i IUCLID og der er udarbejdet en EU risiko vurdering for stoffet (*EC 2004*).

Akut toksicitet

Stoffet er giftigt.

Akut toksicitet ved indtagelse baseret på dyreforsøg indikerer, at stoffet er på grænsen til at være giftigt (LD₅₀ rotte er tæt på 200 mg/kg):

- LD₅₀ rotte, oral 250 mg/kg (*Lewis, R.J., 1996*)

- LD₅₀ hund 195 mg/kg (*Lewis, R.J., 1996*)
- LD₅₀ rotte hud 1.400 mg/kg (*Lewis, R.J., 1996*)
- LC₅₀ mus inhalering 175 ppm, 7 timer (*Lewis, R.J., 1996*)

Stoffet oxiderer jern II til jern III i hæmoglobin, så der dannes methæmoglobin, hvorved iltransporten i blodet begrænses.

Der er blevet refereret til flere uheld med anilinesponering af mennesker. Således medfører oral indtag på 60 ml eller 876 mg/kg døden (*Janik-Kurylcio et al., 1973*).

I EU's risikovurdering (*Eu risk assessment, 2004*) er anilin klassificeret som giftigt med R23,R24,R25 ud fra en samlet vurdering af en række data for dyr og mennesker (se også bemærkninger om stofgruppens methæmoglobindannende effekter under p-anisidin).

Anilin er kraftigt øjenirriterende (*Lewis, R.J., 1996*).

Anilin absorberes let oralt, ved hudkontakt og ved inhalering.

Data i EU's risikovurdering (*Eu risk assessment, 2004*) giver en hudabsorption på over 38 %.

Subkronisk toksicitet

Anilin har en sensibiliserende effekt, som er vist på hamstre (*Goodwin et al., 1981*) samt i patch tests, hvor i størrelsesordenen 5-9 % reagerede positivt på anilin (*Meneghini et al., 1963*) og (*Angelini et al., 1975*).

Gentagen eksponering for anilin giver en toksisk effekt på de røde blodlegemer.

I et 14 dages inhaleringsforsøg med rotter findes en LOAEC på 17 ppm (*EPA, 1981*).

Kronisk toksicitet

I et forsøg med gentagen dosering af anilin i føden til rotter i 103 uger blev konstateret toksisk effekt på de røde blodlegemer ved så lave værdier som LOAEL = 7 mg/kg/dag (*CIIT, 1982*). Forsøget viste endvidere tumorer i 39 % af rotterne ved en dosis på 72 mg/kg/dag, 1,1 % tumorer ved 22 mg/kg/dag og 0 % ved 7 mg/kg/dag. I forsøget blev også beregnet en NOAEL på 21 mg/kg/dag for udviklingstoksicitet.

Værdierne for toksisk effekt på de røde blodlegemer ved gentagen eksponering er i EU's risikovurdering (*Eu risk assessment, anilin, 2004*) anvendt til at beregne en sikkerhedsfaktor på 107 ved et dermalt optag på 7 mg/kg/dag. For en voksen beregnes således et kritisk eksponeringsniveau på $7/107 = 0,065$ mg/kg/dag eller 5 mg/person/dag (70 kg/person).

Under antagelse af 100 % optagelse ved gennem hud, oralt og ved inhalering er endvidere beregnet et kritisk niveau ved inhalering på 0,5 mg/m³ for 8 timers let arbejde med et luftforbrug på 10 m³ og en personvægt på 70 kg.

Værdierne for fundne tumorer er benyttet til at beregne en sikkerhedsfaktor for kræftfremkaldende effekter for mennesker (*Eu risk assessment, 2004*). Der benyttes en multistagemodel, som angiver et risikoniveau på $9,1 \cdot 10^{-4}$ ved 1 mg anilin/kg/dag for rotter. Modellen er lineær ved lave koncentrationer.

Risikoniveauet hvor en acceptabel lille effekt findes (det kritiske niveau) er sat til $1 \cdot 10^{-4}$, svarende til 0,11 mg/kg/dag for rotter i modellen ovenfor. Der

antages en faktor på 10 for interpolering mellem arter og herudover korrigeres også for den tid, som udsættelsen for stoffet sker. Således fås for en voksen, der udsættes for stoffet i arbejdstiden, en korrektion på $(75 \text{ år} * 52 \text{ uger} * 7 \text{ dage}) / (40 \text{ år} * 48 \text{ uger} * 5 \text{ dage}) = 2,84$. Det kritiske eksponeringsniveau for hudoptagelse er således $0,11/10 * 2,84 = 0,03 \text{ mg/kg/dag}$ eller 2 mg/person/dag for en voksen, der eksponeres i arbejdstiden.

Vedrørende udviklingstoksicitet anvendes i EU's risikovurdering (*Eu risk assessment, 2004*) en sikkerhedsfaktor på 10 for interpolering mellem arter, hvorved beregnes et kritisk ekponeringsniveau på $2,1 \text{ mg/kg/dag}$.

Resumé

En toksisk effekt på de røde blodlegemer er konstateret i rotter med LOAEL = 7 mg/kg/dag for anilin.

Stoffet er muligt kræftfremkaldende (R40) og sensibiliserende.

Ved et risikoniveau på 10^{-4} for kræftfremkaldende effekter er det kritiske eksponeringsniveau ved hudoptagelse $0,03 \text{ mg/kg/dag}$.

4.3.1.6 Eksponeringsscenerier

Maksimumindholdet i en tusch er $0,22 \text{ mg pr. gram}$.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm^2 , og det antages, at alt anilin absorberes inden afvaskning fx efter 1 time, hvilket er realistisk med $\log K_{ow} = 0,9$. Mængden af tusch overført til 50 cm^2 er ud fra forsøg bestemt til $0,05 \text{ gram}$. Herefter beregnes den maksimale optagelse under forudsætning af 100% hudoptagelse.

Optagelse, hud = $0,22 \text{ mg/g} * 0,05 \text{ g/15 kg} = 0,00073 \text{ mg/kg kropsvægt/dag}$.

Oralt indtag antages at være i samme størrelsesorden ved at sutte på fingrene som ved at sutte på en tusch.

4.3.1.7 Vurdering

Ud fra LOAEL for toksisk effekt på de røde blodlegemer hos rotter fås en sikkerhedsmargin på $MOS = 7/0,00073 = 9500$, som er næsten 100 gange over sikkerhedsfaktoren på 107, som er angivet i EU's risikovurdering (*Eu risk assessment, 2004*) for hudkontakt.

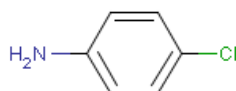
Vedrørende kræftfremkaldende effekter er den indtagne mængde = $0,03/0,00073 = 40$ gange mindre end det kritiske eksponeringsniveau for kræftfremkaldende effekter med en risikofaktor på 10^{-4} .

Koncentrationen af anilin i en tusch er $0,022\%$. Tuschen vil være i hudkontakt på samme vis som cremer o.lign. i kosmetik. Hvis der sammenlignes med kosmetikbekendtgørelsen (*Bekendtgørelse om kosmetiske produkter, 2006*), skulle stoffet være deklareret med stofnavn (kræves for $> 0,01\%$ for stoffer, der afrenses, og $> 0,001\%$ for stoffer, som ikke afrenses). Anilin skal mærkes med risikosætningen R43, "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden", det vurderes derfor at der kan være risiko for sensibiliserende effekter når tuschen kommer på huden.

4.3.2 p-chloranilin

4.3.2.1 Identitet

Navn	p-chloranilin
CAS-nr.	106-47-8
EINECS-nr.	203-401-0
Molekylformel	C ₆ H ₆ ClN
Stoffets opbygning	



Molvægt	127,57 g/mol
Synonymer	4-chloranilin 1-amino-4-chlorobenzen p-chlorophenylamin
Beskrivelse	Stoffet består af farveløse krystaller
Kogepunkt	232 °C (<i>O'Neil, M.J. (ed.), 2001</i>)
Smeltepunkt	72,5 °C (<i>O'Neil, M.J. (ed.), 2001</i>)
Opløselighed	3.900 mg/l, 25 °C (<i>Kilzer L et al; 1979</i>). Stoffet er opløseligt i alkohol, æter, acetone og svovlkulstof (<i>O'Neil, M.J. (ed.), 2001</i>)
Fordelingskoefficient	1,83 (<i>Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman, 1995</i>)
Log K _{ow}	
Damptryk	0,071 mm Hg ved 25 °C (<i>Daubert, T.E., R.P. Danner, 1989</i>)
Lugt	Svag, sød karakteristisk aminlugt (<i>U.S. Coast Guard, Department of Transportation, 1984-5</i>)

4.3.2.2 Fundne mængder

Stoffet er fundet i 2 produkter med akrylmaling (nr. 6 og nr. 55). Mængden er kvantificeret i et produkt (nr. 55) til 0,37 mg/g.

4.3.2.3 Stoffets funktion

Stoffet anvendes i fremstillingen af farvestoffer, landbrugskemikalier (pesticider) og lægemidler. Indholdet formodes at være en rest fra farvestoffremstilling.

4.3.2.4 Klassificering og grænseværdier

Stoffet er opført på listen over farlige stoffer (*Miljøministeriet, 2005*) og klassificeres som:

T;R23/24/25	Giftig ved indånding, hudkontakt og indtagelse
Carc.cat.2;R45	Kan fremkalde kræft
R43	Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden
N;R50-53	Meget giftig for organismer, der lever i vand; Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet

Der er ingen grænseværdi for arbejdsmiljø for stoffet.

4.3.2.5 Sundhedsmæssige effekter

Der er fundet data vedrørende sundhedsmæssige effekter i TOXNET og i tilknyttede databaser.

Akut toksicitet

Stoffet er giftigt:

- LD₅₀ rotte, oral 200-480 mg/kg (IARC, 1972-present)
- LD₅₀ mus, oral 100 mg/kg (**Lewis, R.J. 1996**)
- LD₅₀ kat, dermal 239 mg/kg (**Lewis, R.J. 1996**)

Stoffet er ifølge (**CICAD, 2003**) en kraftigere methæmoglobin, danner end anilin, som konstateret ved studier af rotter, mus og katte. Hæmoglobin bindingsindekset er således 569 ved en koncentration på 0,6 mmol/kg i rotter mod en faktor 22 ved 0,47 mmol anilin/kg.

Der er rapporteret om cyanose og methæmoglobinæmi i for tidligt fødte, som er blevet forgiftet med p-chloroanilin i forbindelse med en inkubator. Inkubatoren indeholdt en befugter med klorhexidinopløsning, som kan dekomponere til p-chloroanilin ved opvarmning. Koncentrationer af methæmoglobin mellem 6,5 og 45,5 % blev fundet mod en normal værdi under 2,3 % og en dødelig koncentration ved over 70 % (**CICAD, 2003**).

(Se også bemærkninger om stofgruppens methæmoglobindannende effekter under p-anisidin).

Stoffet er irriterende for øjnene (**International Labour Office, ILO 1983**).

Subkronisk toksicitet

p-chloroanilin er vurderet som et hudsensibiliserende stof ud fra test med marsvin (**CICAD, 2003**).

Kronisk toksicitet

I et forsøg med gentagen dosering af anilin i føden til rotter i 103 uger blev konstateret toksisk effekt på de røde blodlegemer (forhøjet methæmoglobinniveau, påvirkning af antal af reticulocytter etc.) ved alle doseringsniveau inklusive de laveste værdier af doseret stof på 2 mg/kg/dag (**CICAD, 2003**).

Stoffet er fundet kræftfremkaldende i en række test. Et højt antal af tumorer er således fundet ved en dosering på 18 mg/kg i 103 uger (36 ud af 50 hanrotter), mens antallet ved 6 mg/kg er 3 ud af 50, ved 2 mg/kg 1 tumor og ingen i kontrol (**CICAD, 2003**). Hunner viser mindre respons end hanner.

For mus er der fundet signifikant stigning i antallet af hemangiosarcomaer ved 0 (2 ud af 20), 2,5 mg/kg (9 ud af 50) og 5 mg/kg (14 ud af 50) for hanmus i et 78 ugers forsøg med 13 efterfølgende uger til observation og ligeledes for hepatocellulære carcinomaer ved 0 (3 ud af 50), 3 mg/kg (7 ud af 49), 10 mg/kg (11 ud af 50) og 30 mg/kg (17 ud af 50) i et 103 ugers fodringsforsøg (**IARC, 1972-present**).

Data indikerer, at den kræftfremkaldende effekt af p-chloroanilin er større end for anilin, hvis man sammenligner de to kroniske 103 ugers rotteforsøg.

I (*CICAD, 2003*) angives, at de tilgængelige screeningstests indikerer en mulig mutagenicitet af p-chloroanilin.

Der findes en referencedosis for kronisk oral eksponering af p-chloroanilin baseret på et 78 ugers fodringsforsøg med rotter og en LOAEL på 12,5 mg/kg. En sikkerhedsfaktor på 3000 giver en RfD på 0,004 mg/kg/dag (*IRIS, 1995*).

Resumé

Kroniske data for toksisk effekt på de røde blodlegemer i rotter af p-chloroanilin giver LOAEL = 2 mg/kg/dag.

RfD for kronisk oral eksponering er 0,004 mg/kg/dag.

Stoffet er sensibiliserende.

Stoffet er kræftfremkaldende (R45) i rotter og mus. Kræftfremkaldende effekter i % niveau ses allerede ved 2 mg/kg/dag.

4.3.2.6 Eksponeringsscenerier

Maksimumindholdet i akrylmaling nr. 55 er 0,37 mg pr. gram.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm², og det antages, at alt p-chloroanilin absorberes inden malingen afvaskes fx efter 1 time, hvilket er realistisk med log K_{ow} = 1,8. Mængden af akrylmaling overført til 50 cm² er ud fra forsøg bestemt til 1,25 gram.

Optagelse, hud = 0,37 mg/g * 1,25 g/15 kg = 0,031 mg/kg kropsvægt/dag.

Det antages, at en maksimal indtagen oral mængde ved fx at sutte på pensler eller fingre er 1 ml eller ca. 1 gram, hvilket svarer den maksimale hudoptagelse.

4.3.2.7 Vurdering

Ud fra LOAEL for toksisk effekt på de røde blodlegemer hos rotter fås en sikkerhedsmargin på 2/0,031 = 65.

Denne margin er lille, da der er tale om LOAEL, hvorfor der ud over en faktor 100 bør tillægges en faktor 10 for ekstrapolering fra LOAEL til NOAEL.

Dette bekræftes af referencedosis på RfD = 0,004 mg, som er 8 gange mindre end det beregnede indtag.

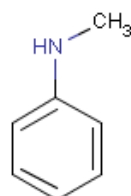
Herudover må regnes med mulige kræftfremkaldende effekter, som allerede optræder i rotter og mus ved 2 mg/kg/dag. Disse effekter har ingen nedre grænse, men aftager med koncentrationen. Det kritiske eksponeringsniveau for kræftfremkaldende effekter forventes at ligge på samme niveau – eller lavere end for anilin, hvor det kritiske eksponeringsniveau er 0,03 mg/kg ved et risikoniveau på 10⁻⁴. Dette niveau overskrides for akrylmaling nr. 55, da den optagede mængde er 0,031 mg/kg/dag. Der er således tale om en risiko for, at der optræder en kræftfremkaldende effekt med det angivne indtag af akrylmalingen. Produkt nr. 55 sælges ikke længere.

Koncentrationen af p-chloranilin i malingen er 0,037 %. Malingen vil være i hudkontakt på samme vis som cremer o.lign. i kosmetik. Hvis der sammenlignes med kosmetikbekendtgørelsen (**Bekendtgørelse om kosmetiske produkter, 2006**), skulle stoffet være deklareret med stofnavn (kræves for > 0,01 % for stoffer, der afrenses, og > 0,001 % for stoffer, som ikke afrenses). P-chloranilin skal mærkes med risikosætningen R43, "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden", det vurderes derfor at der kan være risiko for sensibiliserende effekter når tuschen kommer på huden.

4.3.3 N-methylanilin

4.3.3.1 Identitet

Navn	N-methylanilin
CAS-nr.	100-61-8
EINECS-nr.	202-870-9
Molekylformel	C ₇ H ₉ N
Stoffets opbygning	



Molvægt	107,15 g/mol
Synonymer	Methylphenylamin Anilin, N-methyl
Beskrivelse	Stoffet er en farveløs eller svagt gul væske
Kogepunkt	196,25 °C (Riddick, J.A. et al., 1985)
Smeltepunkt	-57 °C (Riddick, J.A. et al., 1985)
Opløselighed	5.624 mg/l vand ved 25 °C (Yalkowsky SH, Dannenfeler RM, 1992). Stoffet er opløseligt i ethanol, æter og tetrachlorkulstof (Lide, D.R. (ed.), 1994-1995)
Fordelingskoefficient	1,66 (Hansch, C. and A. Leo, 1987)
Log K _{ow}	
Damptryk	0,453 mm Hg ved 25 °C (Daubert, T.E., R.P. Danner, 1989)
Lugt	Svag ammoniaklignende lugt (NIOSH, 1994)

4.3.3.2 Fundne mængder

Stoffet er fundet i 4 tuschenpenne fra de 2 produkter nr. 10 og nr. 45. Der er kvantificeret 0,44 mg/g i nr. 10, orange farve, og 0,99 mg/g i nr. 45, grøn farve.

4.3.3.3 Stoffets funktion

Stoffet anvendes som kemisk mellemprodukt og opløsningsmiddel (**hsdb**).

4.3.3.4 Klassificering og grænseværdier

Stoffet er opført på listen over farlige stoffer (**Miljøministeriet, 2005**) og klassificeres som:

T;R23/24/25	Giftig ved indånding, hudkontakt og indtagelse
R33	Kan ophobes i kroppen efter gentagen brug
N;R50-53	Meget giftig for organismer, der lever i vand; Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet

Grænseværdien for arbejdsmiljø er 0,5 ppm, svarende til 2,25 mg/m³ med en anmærkning H, der betyder, at stoffet kan optages gennem huden.

4.3.3.5 Sundhedsmæssige effekter

Der er fundet data vedrørende sundhedsmæssige effekter i TOXNET og i tilknyttede databaser.

Akut toksicitet

Der er fundet følgende data for akut giftighed:

- LD₅₀ rotte, oral 951 mg/kg (*National technical, 1982*)
- LD₅₀ kanin, hud 1,77 mL/kg (*American Industrial, 1962*)
- LD₁₀, kat, intravenøst 24 mg/kg (*American conference, 1991*)

Data for rotter indikerer, at stoffet er sundhedsskadeligt, men stoffet er dog klassificeret som giftig. Tendensen til at danne methæmoglobi kan imidlertid begrunde klassificeringen (se også bemærkning p-anisidin).

Der er ikke rapporter om human forgiftning, men den kliniske toksikologiske effekt forventes at være sammenlignelig med anilinforgiftning, herunder methæmoglobinæmi med tegn på cyanose. Stoffet oxiderer ligesom anilin jern II til jern III i hæmoglobin, så der dannes methæmoglobin, hvorved ilttransporten i blodet begrænses (*American conference, 1991*).

Subkronisk toksicitet

Data for stoffet er sparsomme. Effekterne må ud fra stoffets kemiske struktur forventes at ligge mellem N,N-dimethylanilin og anilin.

For N,N-dimethylanilin (CAS-nr.121-69-5) findes data for 13 ugers fodringsforsøg med rotter (10 hanner, 10 hunner), som viser en LOAEL på 31 mg/kg. For mus er der lavet tilsvarende forsøg, som viser NOAEL=32 mg/kg (*IUCLID dataset N,N-dimetylanilin, 2000*).

Kronisk toksicitet

Data for stoffet er sparsomme. Effekterne kunne ud fra stoffets kemiske struktur forventes at ligge mellem N,N-dimethylanilin og anilin.

For N,N-dimethylanilin er der udført 2 års studier med rotter med doser op til 30 mg/kg. Der er en positiv trend for observerede kræftceller i milten hos hanrotter. Det bemærkes, at både rotter og mus ville kunne tåle noget højere doser.

Hvis man sammenligner med anilin, er der for anilin fundet et stort antal tumorer ved 72 mg/kg (39 %), hvor antallet ved 22 mg/kg er lille (ca. 1 %). Da N-methylanilins toksikologiske egenskaber vurderes at ligge mellem anilins og N,N-dimethylanilin, kan der for dette stof være en mulig kræftfremkaldende effekt.

Resumé

Stoffet har ligesom for anilin toksiske effekter på de røde blodlegemer. Der er ikke data for stoffet, men LOAEL for rotter er 31 mg/kg/dag for N,N-dimethylanilin og LOAEL er 7 mg/kg/dag for anilin.

LOAEL for N-methyl-anilin er antaget at ligge mellem disse værdier og er sat til 15 mg/kg/dag.

Ud fra data for anilin, som er muligt kræftfremkaldende i mennesker (R40), og N,N-dimethylanilin, hvor der er fundet en kræftfremkaldende effekt i milten hos hanrotter, vurderes, at der kan være en mulig kræftfremkaldende effekt af N-methylanilin.

4.3.3.6 Eksponeringsscenerier

Maksimumindholdet i en tuschpen var 0,99 mg pr. gram.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm², og det antages, at alt N-methylanilin absorberes inden afvaskning fx efter 1 time hvilket er realistisk med log K_{ow} = 1,66. Mængden af tusch overført til 50 cm² er ud fra forsøg bestemt til 0,05 gram.

Optagelse, hud = 0,99 mg/g * 0,05 g/15 kg = 0,0033 mg/kg kropsvægt/dag.

Oralt indtag antages at være i samme størrelsesorden ved at sutte på fingrene som ved at sutte på en tuschpen.

4.3.3.7 Vurdering

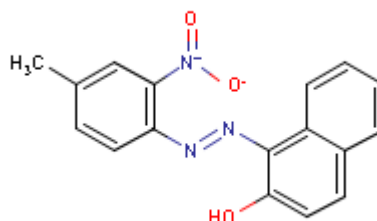
Med den estimerede LOAEL for toksisk effekt på de røde blodlegemer på 15 mg/kg/dag kan MOS beregnes til 15/0,0033 = 4545, hvoraf vurderes, at der ingen risiko er for toksiske effekter på de røde blodlegemer.

Stoffet er muligvis kræftfremkaldende, når der sammenlignes med data fra de beslægtede stoffer anilin og N,N-dimethylanilin.

4.3.4 C.I. Pigment Red 3

4.3.4.1 Identitet

Navn	C.I. Pigment Red 3
CAS-nr.	2425-85-6
EINECS-nr.	219-372-2
Molekylformel	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₃
Stoffets opbygning	



Molvægt	307,33 g/mol
Synonymer	Toluidin red CI 12120

Beskrivelse	1-((4-Methyl-2-nitrophenyl)azo)-2-naphthalenol 2-Naphthalenol, 1-((4-methyl-2-nitrophenyl)azo)-
Kogepunkt	Stoffet er et fast stof
Smeltepunkt	Ikke kendt
Opløselighed	270-272 °C (MSDS, 1996)
	Uopløselig (Gosselin, R.E., H.C. Hodge, R.P. Smith, and M.N. Gleason, 1976), estimeret til 0,05 mg/l af (US-EPA 2003)
Fordelingskoefficient	6,45 estimeret (US EPA, 2003)
Log K _{ow}	
Damptryk	Meget lille (fast stof)
Lugt	Ikke kendt

4.3.4.2 Fundne mængder

Stoffet er fundet i produkt nr. 54 i en koncentration på 104 mg/g.

4.3.4.3 Stoffets funktion

Stoffet er et farvestof.

4.3.4.4 Klassificering og grænseværdier

Dette kemiske stof er ikke klassificeret i henhold til direktiv 67/548/EEC, Annex I, dvs. ikke optaget på listen over farlige stoffer (**Miljøministeriet 2005**).

4.3.4.5 Sundhedsmæssige effekter

Der er fundet data vedrørende sundhedsmæssige effekter i TOXNET og i tilknyttede databaser.

Akut toksicitet

Data fra fodringsforsøg viser en meget lille akut giftighed af stoffet på rotter og mus. LD₅₀ for rotter må således forventes væsentligt over 6.500 mg/kg ud fra subkroniske data nedenfor.

Subkronisk toksicitet

Data for 2 ugers fodringsforsøg af rotter og mus med stoffet viste ingen dødsfald blandt dyrene ved op til 100.000 ppm i føden.

13 ugers fodringsforsøg med 10 mus og 10 rotter viste heller ingen dødsfald ved op til 50.000 ppm af stoffet. Hvis det antages, at en rotte på 200 g spiser 15 g føde, svarer 100.000 ppm til en LD₁₀ på over 6.500 mg/kg.

Kronisk toksicitet

Stoffet er af IARC evalueret som gruppe 3 med utilstrækkelige beviser for kræftfremkaldende effekt i mennesker og begrænsede beviser i forsøgsdyr (**IARC, 1972-present**).

I et 2-årigt fodringsforsøg med mus og rotter blev fundet nogle beviser for stoffets kræftfremkaldende effekt i rotter og mus (**Toxicology, 1992**). Således var der en positiv trend ved antallet af hepatocellulære svulster for hunrotter (0 ppm: 0/50, 6.000 ppm: 0/50, 12.500 ppm: 1/50 og 25.000 ppm: 10/50).

Tubulære svulster i nyrebarken viste også en positiv trend (0 ppm: 0/50, 12500 ppm: 0/50, 25000 ppm: 0/50 og 50000 ppm: 6/50) for hanmus ligesom follikulære cellesvulster i skjoldbruskkirtlen med trend (0 ppm: 0/50, 12500 ppm: 0/49, 25000 ppm: 1/50 og 50000 ppm: 5/50).

Der var ingen indikationer af toksiske effekter i forsøget.

Forsøget viste imidlertid mere end 10 % vægttab ved rotter med doser på 12500 og 25000 ppm samt i mus med doser på 50000 ppm.

Med en omregningsfaktor på 15 svarer de 12.500 ppm for rotter til en LOAEL på ca. 830 mg/kg, idet det antages, at en rotte på 200 g æder 15 g føde dagligt.

Resumé

Stoffet er ikke særligt giftigt med en LD₅₀ på ca. 3.200 mg/kg fra subkroniske fodringsforsøg med rotter.

Der er nogle beviser for kræftfremkaldende effekt i rotter og mus, men ikke tilstrækkeligt til, at det er bevist i mennesker. Kræftfremkaldende effekter i størrelsesordenen 2 % af forsøgsdyrene er set ved ca. 830 mg/kg for rotter, ligesom vægttab var over 10 % ved denne dosis.

4.3.4.6 Eksponeringsscenerier

Maksimumindholdet i en prøve er 104 mg pr. gram.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm², og det antages, at 10 % pigment Red 3 absorberes, inden malingen afvaskes, fx efter 1 time baseret på Log K_{ow} = 6,5. Mængden af akrylmaling overført til 50 cm² er ud fra forsøg bestemt til 1,25 gram. Herefter beregnes den maksimale optagelse under forudsætning af 100 % oral optagelse.

Optagelse, hud = 104 mg/g * 1,25 g/15 kg/10 = 0,87 mg/kg kropsvægt/dag.

Det antages, at en maksimal indtagen oral mængde ved fx at sutte på pensler eller fingre er 1 ml eller ca. 1 gram, hvilket svarer til 10 gange den maksimale hudoptagelse.

Indtagelse, oral = 104 mg/g * 1,25 g/15 kg = 8,7 mg/kg kropsvægt/dag.

4.3.4.7 Vurdering

Ved 2 årige fodringsforsøg med rotter er fundet et vægttab på større end 10 % ved en dosis på 830 mg/kg. Ved den samme koncentration er konstateret kræftfremkaldende effekter i ca. 2 % af rotterne.

I mangel af data for NOAEL for effekter er anvendt koncentrationen, hvor disse effekter er observeret.

Heraf beregnes MOS = 958 ved hudoptag og MOS = 95 ved oralt optag.

Det vurderes, at der ikke er nogen risiko for toksiske effekter ved hudoptag, men en mindre risiko ved oralt optag, da MOS her er lige under 100.

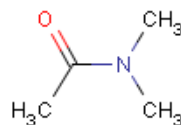
Der er en mulig risiko for kræftfremkaldende effekter, hvis data fra rotter kan overføres til mennesker.

4.3.5 N,N-Dimethylacetamid

4.3.5.1 Identitet

Navn	N,N-Dimethylacetamid
CAS-nr.	127-19-5
EINECS-nr.	204-826-4
Molekylformel	C ₄ H ₉ NO

Stoffets opbygning



Molvægt	87,12 g/mol
Synonymer	Acetamide, N,N-dimethyl-dimethylacetamide Acetic acid, dimethylamide
Beskrivelse	Farveløs væske (<i>NIOSH, 1997</i>)
Kogepunkt	163-165 °C (<i>Budavari, S. (ed.), 1996</i>)
Smeltepunkt	-18,59 °C (<i>Lide, DR (ed.), 2000</i>)
Opløselighed	Opløselig i benzen, alkohol, acetone, æter (<i>Lide, DR (ed.), 2000</i>)
Fordelingskoefficient	-0,77 (<i>Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman, 1995</i>)
Log K_{ow}	
Damptryk	2 mm Hg ved 25 °C (<i>Daubert, T.E., R.P. Danner, 1989</i>)
Lugt	Svag ammoniak eller fiskeagtig lugt (<i>NIOSH, 1997</i>)

4.3.5.2 Fundne mængder

Stoffet er fundet i 2 tuschpenne i farverne rød og lysegrøn i produkt nr. 17 i koncentrationerne 0,22 og 0,4 mg/g.

4.3.5.3 Stoffets funktion

Stoffet anvendes som opløsningsmiddel i industrielle anvendelser (BASF 2006).

4.3.5.4 Klassificering og grænseværdier

Stoffet er opført på listen over farlige stoffer (Miljøministeriet, 2005) og klassificeres som:

Rep2;R61	Kan skade barnet under graviditeten
Xn;R20/21	Farlig ved indånding og hudkontakt

Grænseværdien for arbejdsmiljø er 10 ppm, svarende til 35 mg/m³ med en anmærkning H, der betyder, at stoffet kan optages gennem huden.

B-værdien er 0,1 mg/m³ (*Miljøstyrelsen 2002*).

4.3.5.5 Sundhedsmæssige effekter

Der er fundet data vedrørende sundhedsmæssige effekter i TOXNET og i tilknyttede databaser. Stoffet findes i IUCLID. Stoffet er endvidere beskrevet i (*Kortlægning nr. 42, 2004*).

Akut toksicitet

Stoffet har en lav akut toksicitet:

- LD₅₀ rotte, oral 4.390 mg/kg (*Prager, J.C., 1995*)

- LD₅₀ kanin, dermal 2.240 mg/kg (*Lewis, R.J., 1996*)
- LC₅₀ rotte, inhalering, 1 time 2.475 ppm (*Snyder R., 1990*)

Subkronisk toksicitet

Data for oral dosering af stoffet til gravide rotter viser en NOEL for maternel toksicitet på 65 mg/kg/dag og ligeledes 65 mg/kg/dag for teratogen effekt.

Kronisk toksicitet

Ved 90 dages fodringsforsøg er bestemt en NOEL på 200 ppm (*Kennedy, 1986*) baseret på levereffekter.

I et 2-årigt inhalationsstudie med rotter med eksponering for stoffer 5 dage/uge, 6 timer pr. dag blev der fundet ændringer i absolut og relativ levervægt, samt forskellige leverdefekter ved 100 ppm (0,36 mg/l), men ikke ved 25 ppm (0,09 mg/l), som derfor er sat til NOAEL for inhalering (*IUCLID N,N-dimethylacetamid, 2000*).

Resumé

Levereffekter er konstateret ved 200 ppm.

Ved en antaget rottevægt på 200 g og et fødeforbrug på 20 gram per dag svarer dette til NOEL = 20 mg/kg/dag.

Fra et inhalationsstudie med NOAEL = 0,09 mg/l kan tilsvarende beregnes NOAEL = 0,8 * (6 * 60) * 0,09 = 26 mg/kg/dag, hvis der anvendes en respiration på 0,8 l/min/kg og 6 timers eksponering/dag.

4.3.5.6 Eksponeringsscenerier

Maksimumindholdet i en tuschpen var 0,4 mg pr. gram.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm², og det antages, at alt N,N-dimethylacetamid absorberes inden tuschen afvaskes, fx efter 1 time, hvilket er realistisk med log K_{ow} = -0,77. Mængden af tusch overført til 50 cm² er ud fra forsøg bestemt til 0,05 gram.

Optagelse, hud = 0,4 mg/g * 0,05 g/15 kg = 0,00133 mg/kg kropsvægt/dag.

Oralt indtag antages at være i samme størrelsesorden ved at sutte på fingrene som ved at sutte på en tuschpen.

4.3.5.7 Vurdering

Der anvendes en NOEL på 20 mg/kg/dag for levereffekter i rotter.

Med denne værdi beregnes en MOS på 20/0,00133 = 15000.

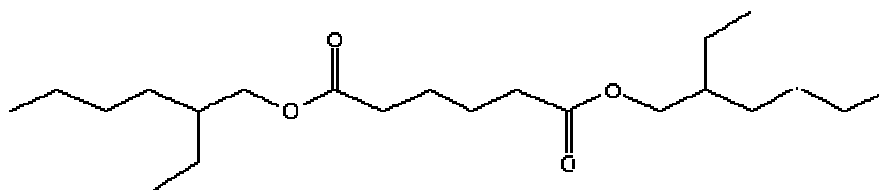
Det vurderes heraf, at der ingen sundhedseffekter er i forbindelse med eksponering med N,N-dimethylacetamid i de angivne mængder.

4.3.6 BIS(2-Ethylhexyl) Adipat

4.3.6.1 Identitet

Navn	BIS(2-Ethylhexyl) Adipat
CAS-nr.	103-23-1
EINECS-nr.	203-090-1
Molekylformel	C ₂₂ H ₄₂ O ₄

Stoffets opbygning



Molvægt	370,57 (<i>Lide, D.R. (ed.), 1998-1999</i>)
Synonymer	
Beskrivelse	Svagt farvet olieagtig væske (<i>Lewis, R.J., Sr (Ed.), 1997</i>)
Kogepunkt	214 °C (<i>Lide, D.R. (ed.), 1998-1999</i>)
Smeltepunkt	-67.8 °C (<i>Lide, D.R. (ed.), 1998-1999</i>)
Opløselighed	Opløselig i ethanol, ethylæter, acetone og eddikesyre (<i>Lide, D.R. (ed.), 1998-1999</i>) I vand 0,78 mg/l ved 22 °C (<i>Felder JD et al, 1986</i>)
Fordelingskoefficient	8,1 (<i>Verschueren, K, 1996</i>)
Log K _{ow}	
Damptryk	8,5 x 10 ⁻⁷ mm Hg ved 20 °C (<i>Felder JD et al, 1986</i>)
Lugt	Svagt aromatisk lugt (<i>Lefaux, R, 1968</i>)

4.3.6.2 Fundne mængder

Stoffet er fundet i produkt nr. 10, som er en tusch i farverne lilla og orange i koncentrationerne 0,32 og 0,35 mg/g.

4.3.6.3 Stoffets funktion

Stoffet er en blødgører. Ved de forholdsvis lave koncentrationer vurderes blødgøreren ikke at have en teknisk funktion, og den er formentlig til stede som følge af en forurening enten i forbindelse med fremstilling af tuschvæsken eller grundet migration fra plasten i tuschpenen.

4.3.6.4 Klassificering og grænseværdier

Dette kemiske stof er ikke optaget på listen over farlige stoffer (*Miljøministeriet, 2005*), dvs. ikke klassificeret i henhold til direktiv 67/548/EEC, Annex I.

4.3.6.5 Sundhedsmæssige effekter

Der er fundet data vedrørende sundhedsmæssige effekter i TOXNET og i tilknyttede databaser. Stoffet findes i IUCLID.

Akut toksicitet

Stoffet har en meget lille akut giftighed:

- LD₅₀ rotte, oral 5.610-20.000 mg/kg (*IUCLID dataset bis (2-ethylhexyl)adipat, 2000*)
- LD₅₀ mus, oral 15.000 mg/kg (*IUCLID dataset bis (2-ethylhexyl)adipat, 2000*)
- LD₅₀ marsvin, oral 12.900 mg/kg (*IUCLID dataset bis (2-ethylhexyl)adipat, 2000*)

Stoffet er irriterende på øjne (*U.S. Coast Guard, 1984-5*).

Subkronisk toksicitet

I et 19 ugers éngenerations studie med doser på 0, 28, 170 og 1080 mg/kg/dag af stoffet på 15 han og 30 hunrotter blev konstateret reduktion i kropsvægt af afkom, forøget levervægt af hanner og hunner med et beregnet LOAEL på 1080 mg/kg/dag og NOAEL = 170 mg/kg/dag.

I et 91 dages studie af rotter og mus blev konstateret reduceret kropsvægt ved 700 og 1500 mg/kg/dag, men ikke ved 400 mg/kg/dag.

Forsøgene er benyttet til en estimering af RfD = 0,6 mg/kg/dag med faktorer på 10 for usikkerhed mellem arter og 10 for variationer i arten, samt en faktor 3 for manglende pålidelige data fra et multigenerationsstudie (*IRIS, Bis-2-ethyl hexyl adipat, 1989*).

I et studie med udviklingstoksicitet blev konstateret mindre effekter på skeletter ved 170 mg/kg og 1080 mg/kg, men ikke ved 28 mg/kg/dag, hvoraf NOAEL for teratogen effekt er sat til 28 mg/kg/dag (*IUCLID dataset bis (2-ethylhexyl) adipat 2000*).

De nævnte data for udviklingstoksicitet er benyttet til beregning af en TDI (tolerabelt dagligt indtag) på 0,3 mg/kg/dag (*OECD SIDS, 2000*).

Kronisk toksicitet

I en 2-årig undersøgelse med 50 han-, 50 hunrotter og tilsvarende antal mus med henholdsvis 12.500 ppm og 25.000 ppm blev konstateret statistisk signifikante hepatocellulære carcinomer og adenomer i hunmus, som imidlertid ikke kan relateres til effekter i mennesker (*DHHS/NTP, 1982*).

Stoffet er af IARC vurderet til gruppe 3 (Kan ikke klassificeres med hensyn til kræftfremkaldende effekt i mennesker) (*IARC, 1972-present*).

Resumé

Stoffet giver forøget levervægt med en estimeret NOAEL på 170 mg/kg i et subkronisk studie med rotter.

En teratogen effekt er konstateret for rotter med LOAEL = 170 mg/kg/dag og NOAEL = 28 mg/kg/dag.

Stoffet kan ikke klassificeres med hensyn til kræftfremkaldende effekt i mennesker.

4.3.6.6 Eksponeringsscenerier

Maksimumindholdet i en tuschpen var 0,35g pr. gram.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm², og det antages, at 10 % af bis (2-ethylhexyl) adipat absorberes, inden tuschen afvaskes, fx efter 1 time, ud fra den høje værdi af log K_{ow} = 8,1. Mængden af tusch overført til 50 cm² er ud fra forsøg bestemt til 0,05 gram. Herefter beregnes den maksimale optagelse under forudsætning af 100 % oral optagelse.

Optagelse, hud = 0,35 mg/g * 0,05 g/15 kg/10 = 0,00012 mg/kg kropsvægt/dag.

Oralt indtag antages at være 10 gange større grundet 100 % absorption fx via indtag enten ved at sutte på fingrene eller ved at sutte på en tuschpen.

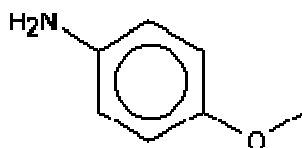
4.3.6.7 **Vurdering**

Ud fra effekten på levervægt for rotter er MOS = $170/0,00012 = 1,45$ millioner ved hudoptag og 145.000 ved oralt indtag. Heraf konkluderes, at der ingen sundhedsmæssige effekter er forbundet med indtag af stoffet, men det skal dog bemærkes, at evt. kræftfremkaldende effekter i mennesker ikke er tilstrækkeligt undersøgt.

4.3.7 P-Anisidin

4.3.7.1 **Identitet**

Navn	P-Anisidin
CAS-nr.	104-94-9
EINECS-nr.	203-254-2
Molekylformel	C ₇ H ₉ NO
Stoffets opbygning	



Molvægt	123,15 g/mol
Synonymer	4-anisidin Aniline, 4-methoxy- benzenamine, 4-methoxy-
Beskrivelse	Hvide krystaller (<i>Gerhartz, W. (exec ed.), 1985</i>)
Kogepunkt	243 °C (<i>Lide, DR (ed.), 2000</i>)
Smeltepunkt	57,2 °C (<i>Lide, DR (ed.), 2000</i>)
Opløselighed	Opløselig i benzen, meget opløselig i æter og ethanol (<i>Lide, DR (ed.), 2000</i>)
Fordelingskoefficient	I vand 21.000 mg/l 20 °C (<i>Verschuereen, K., 2001</i>)
Log K _{ow}	0,95 (<i>Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman, 1995</i>)
Damptryk	3,0 x 10 ⁻² mm Hg ved 20 °C (<i>Verschuereen, K., 2001</i>)
Lugt	Aminlignende lugt (<i>NIOSH, 1997</i>)

4.3.7.2 **Fundne mængder**

Stoffet er fundet i tusch nr. 57 i lyserød i en koncentration på 0,12 mg/g. Der er endvidere fundet det beslægtede stof N-methyl para-anisidin i en koncentration på 0,36 mg/g i produktet.

4.3.7.3 **Stoffets funktion**

p-Anisidin er et mellemprodukt, som benyttes til fremstilling af farvestoffer.

4.3.7.4 **Klassificering og grænseværdier**

p-Anisidin er opført på listen over farlige stoffer og klassificeres som:

Tx;R26/27/28	Meget giftig ved indånding, hudkontakt og indtagelse
R33	Kan ophobes i kroppen efter gentagen brug
N;R50	Meget giftig for organismer, der lever i vand

Til sammenligning er isomeren o-anisidin (CAS-nr. 90-04-0) klassificeret som:

T;R23/24/25	Giftig ved indånding, hudkontakt og indtagelse
Carc.Cat.2;R45	Kan fremkalde kræft
Mut.Cat.3;R68	Mulighed for varig skade på helbred

og N-methyl p-anisidin (CAS-nr. 5961-59-1) er klassificeret:

Mut3;R40	Carc.3;R40	Mulighed for kræftfremkaldende effekt
R43		Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden

Grænseværdien for arbejdsmiljø for p-anisidin er 0,1 ppm, svarende til 0,5 mg/m³ med en anmærkning H, der betyder, at stoffet kan optages gennem huden (*AT 2005*).

4.3.7.5 Sundhedsmæssige effekter

Der er fundet data vedrørende sundhedsmæssige effekter i TOXNET og i tilknyttede databaser. Stoffet findes ikke i IUCLID, men der findes EUCLID data for det beslægtede stof o-anisidin CAS-nr. 90-04-0.

Akut toksicitet

Data for p-anisidin viser:

- LD₅₀ rotte, oral 1400 mg/kg (*Lewis, R.J. 1996*)
- LD₅₀ rotte hud 3200 mg/kg (*Lewis, R.J. 1996*)
- LD₅₀ mus, oral 1300 mg/kg (*Prosolenko, 1976*)

Stoffet oxiderer ligesom anilin jern II til jern III i hæmoglobin, så der dannes methæmoglobin, hvorved iltransporten i blodet begrænses.

Arbejdere, som blev udsat for 0,4 ppm i 3,5 timer pr. dag i 6 måneder, udviklede således anæmi og blev kronisk forgiftede (*American conference, 1991*).

Den akutte giftighed for rotter indikerer en klassificering af p-anisidin som sundhedsskadelig. Stoffet giver imidlertid anæmi i studier af katte ved intravenøs dosering. Således steg methæmoglobin fra 1,1 til 11,5 % ved en intravenøs dosering på blot 7,7 mg/kg for katte, mens niveauet i mus ved en enkelt oral dosering ligeledes steg fra 0,66 til 4,8 %. Baseret på dette er stoffet klassificeret giftigt med R23/R24/R25 i (*EU risk evaluation o-anisidin, 2002*).

Der er ikke fundet begrundelser for at klassificere p-anisidin som Tx (meget giftigt). Umiddelbart ville en klassificering som o-anisidin forventes, men data for stoffet er sparsomme.

Subkronisk toksicitet

Stoffet er mildt sensibiliserende og kan medføre kontaktallergi (*Lewis, R.J. 1996*).

Stoffet var ikke mutagent i *S.typhimurium* og der var ingen morfologiske ændringer i babyhamsterceller (*IARC, 1972-present*).

Der er ikke fundet relevante data.

Der findes data for det beslægtede stof o-anisidin, hvor der af et 28 dages studie med rotter med daglig dosering på 0,16,80 og 400 mg/kg er fundet en NOAEL på 16 mg/kg/dag, idet der ved 80 mg/kg blev fundet gul urin og svag hæmolytisk anæmi. Disse data er benyttet til vurdering af effekt på mennesker i risikovurderingen.

Hvis der sammenlignes med anilin er niveauet af dette stof for toksisk effekt på de røde blodlegemer 7 mg/kg og for p-chlor anilin er niveauet 2 mg/kg. Det antages, at NOAEL for p-anisidin for toksiske effekter på de røde blodlegemer er på niveau med o-anisidin svarende til 16 mg/kg/dag.

Kronisk toksicitet

I et 103 ugers studie med rotter og mus med 55 af hvert køn kunne ikke påvises en sikker kræftfremkaldende effekt fra stoffet ved koncentrationer op til 0,6 % for rotter og 1 % for mus (*DHEW/NCI, 1978*).

Det skal bemærkes, at det beslægtede stof o-anisidin CAS-nr. 90-04-4) er fundet kræftfremkaldende i et 2 års studie med rotter og mus med henholdsvis, 0, 5000 og 10.000 ppm (1 %) o-anisidin i føden til rotter 0, 2500, 5000 ppm i føden for mus. Der var en kraftig statistisk signifikans ved doserne større end eller lig 5.000 ppm med fund i urinblæren. Ved rotter var der også signifikant stigning af kræftceller i lever ved den højeste koncentration LOAEL for rotterne på 256 mg/kg/dag (*EU risk evaluation o-anisidin, 2002*).

Resumé

Stoffet har en toksisk effekt på de røde blodlegemer med en NOAEL på 16 mg/kg/dag baseret på værdier for o-anisidin.

Der er ikke fundet data, som viser en kræftfremkaldende effekt af p-anisidin, men isomeren o-anisidin er kræftfremkaldende i rotter ved 256 mg/kg/dag og er mærket med R45. Et andet beslægtet stof N-methyl-p-anisidin er muligt kræftfremkaldende (R40).

4.3.7.6 Eksponeringsscenerier

Maksimumindholdet i en tusch var 0,12 mg pr. gram.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm² og det antages, at alt anisidin absorberes inden afvaskning, fx efter 1 time, hvilket er realistisk med log K_{ow} = 0,95. Mængden af tusch overført til 50 cm² er ud fra forsøg bestemt til 0,05 gram.

Optagelse, hud = 0,12 mg/g * 0,05 g/15 kg = 0,0004 mg/kg kropsvægt/dag.

Oralt indtag antages at være i samme størrelsesorden ved at sutte på fingrene som ved at sutte på en tuschpen.

4.3.7.7 Vurdering

Med NOAEL for toksisk effekt på de røde blodlegemer på 16 mg/kg/dag for o-anisidin kan MOS beregnes til = 16/0,0004 = 40.000 hvoraf vurderes, at der ingen risiko er for toksiske effekter på de røde blodlegemer.

Stoffet er vurderes at være et muligt kræftfremkaldende, stof når der sammenlignes med data fra isomeren o-anisidin, samt det beslægtede stof N-methyl-p-anisidin.

4.3.8 2-Ethoxy Ethanol

4.3.8.1 Identitet

Navn	2-Ethoxy ethanol
CAS-nr.	110-80-5
EINECS-nr.	203-804-1
Molekylformel	C ₄ H ₁₀ O ₂
Stoffets opbygning	



Molvægt	90,12 g/mol
Synonymer	Glycol monoethyl ether Ethylene glycol monoethyl ether Ethanol, 2-ethoxy-
Beskrivelse	Farveløs væske (<i>NIOSH, 2001</i>)
Kogepunkt	135,6 °C (<i>Lewis, R.J., Sr (Ed.), 1997</i>)
Smeltepunkt	-70 °C (<i>O'Neil, M.J. (ed.), 2001</i>)
Opløselighed	Blandbar i alle forhold med acetone, benzene, tetrachloride, ethyl æter, methanol og vand (<i>Flick, E.W. (ed.), 1991</i>)
Fordelingskoefficient	-0,32 (<i>Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman, 1995</i>)
Log K _{ow}	
Damptryk	5,31 mm Hg ved 25 °C (<i>Daubert, T.E., R.P. Danner, 1989</i>)
Lugt	Svag, behagelig æterlignende lugt (<i>NIOSH, 2001</i>)

4.3.8.2 Fundne mængder

Stoffet er fundet i tusch nr. 25 i en lyserød og en rød farve i koncentrationerne 19 og 7,4 mg/gram.

4.3.8.3 Stoffets funktion

Stoffet anvendes som opløsningsmiddel i maling, farve og lak samt til at øge stabiliteten af emulsioner med farvestoffer.

4.3.8.4 Klassificering og grænseværdier

Stoffet er opført på listen over farlige stoffer (*Miljøministeriet, 2005*) og klassificeres som:

R10	Brandfarlig
Repr.cat.2;R60	Kan skade forplantningsevnen
R61	Kan skade barnet under graviditeten
Xn;R20/21/22	Farlig ved indånding, ved hudkontakt og ved indtagelse

Grænseværdien for arbejdsmiljø er 5 ppm, svarende til 18,5 mg/m³ med en anmærkning H, der betyder, at stoffet kan optages gennem huden (*AT 2005*).

B-værdien er 0,2 mg/m³ (*Miljøstyrelsen 2002*).

4.3.8.5 Sundhedsmæssige effekter

Der er fundet data vedrørende sundhedsmæssige effekter i TOXNET og i tilknyttede databaser. Stoffet findes i IUCLID. Beskrivelsen er herudover baseret på (*Kortlægning nr. 60, 2005*).

Akut toksicitet

Stoffet er sundhedsskadeligt i overensstemmelse med følgende værdier:

- LD₅₀ rotte, oral 1.746 mg/kg (*IUCLID dataset 2-ethoxyethanol, 2000*)
- LD₅₀ mus, oral 1.519 mg/kg (*IUCLID dataset 2-ethoxyethanol, 2000*)
- LD₅₀ kanin, dermal 3.300 mg/kg (*IUCLID dataset 2-ethoxyethanol, 2000*)
- LC₅₀, 3 timer, rotte, inhalation 19.700 mg/m³ (*IUCLID dataset 2-ethoxyethanol, 2000*)

Subkronisk toksicitet

I et 13 ugers studie blev stoffet tilført dagligt oralt til hunde i koncentrationerne 0, 46, 93 og 186 mg/kg/dag. Ud fra testikelødemer, reduktion i hæmoglobinkoncentration og hæmatokritværdier blev NOAEL fastsat til 93 mg/kg/dag (*IUCLID dataset 2-ethoxyethanol, 2000*).

I et 13 ugers inhalationsstudie blev rotter eksponeret med 0, 92, 380, 1485 mg/m³ i 6 timer om ugen, 5 timer dagligt. Ved den højeste koncentration blev konstateret reduktion i hypofysevægt af hanner og fald i antal hvide blodlegemer ved hunner, hvoraf NOAEL er fastsat til 103 ppm (380 mg/m³) (Barbee et al. 1984).

Herudover er fundet fald i fertilitet fra 300 mg/kg/dag for hanrotter (*IUCLID dataset 2-ethoxyethanol, 2000*) i et 6 ugers forsøg, ligesom fald i fertilitet af mus af begge køn er observeret med LOAEL = 1500 mg/kg/dag og NOAEL = 750 mg/kg/dag.

Kronisk toksicitet

Ingen data er fundet

Der er beregnet en referenceværdi for kronisk inhalering for mennesker ud fra forsøget med inhalation i 13 uger på RfC = 0,2 mg/m³ (*IRIS, 1991*).

Resumé

Data relevante for børn er NOAEL = 93 mg/kg baseret på effekter ved oral dosering af hunde.

For rotter er fundet NOAEL = 380 mg/m³ baseret på effekter ved inhalering.

Hvis man antager 100 % optagelse, en respiration på 0,8 l/min/kg, 6 timers daglig eksponering, svarer inhaleringsforsøget til en tilsvarende NOAEL på 109 mg/kg/dag, hvilket er på samme niveau som NOAEL for hunde.

4.3.8.6 Eksponeringsscenerier

Maksimumindholdet i en tuschpen var 19 mg pr. gram.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm², og det antages, at alt 2-ethoxyethanol absorberes inden tuschen afvaskes, fx efter 1 time, hvilket er realistisk med log K_{ow} = -0,32. Mængden af tusch overført til 50 cm² er ud fra forsøg bestemt til 0,05 gram.

Optagelse, hud = 19 mg/g * 0,05 g/15 kg = 0,063 mg/kg kropsvægt/dag.

Oralt indtag antages at være i samme størrelsesorden ved at sutte på fingrene som ved at sutte på en tuschpen.

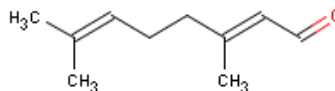
4.3.8.7 **Vurdering**

Baseret på NOAEL = 93 mg/kg/dag for effekter ved oral dosering af hunde fås en sikkerhedsmargin på MOS = 1468. Da der er tale om et subkronisk studie, er en sikkerhedsfaktor på 1000 passende. Det vurderes, at der ikke er sundhedseffekter for 2-ethoxyethanol ved de optagne mængder.

4.3.9 Citral

4.3.9.1 **Identitet**

Navn	Citral
CAS-nr.	5392-40-5
EINECS-nr.	226-394-6
Molekylformel	C ₁₀ H ₁₆ O
Stoffets opbygning	



Molvægt	152,23 g/mol
Synonymer	2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl- 3,7-Dimethyl-trans-2,6-octadienal
Beskrivelse	Stoffet er en væske ved stuetemperatur
Kogepunkt	226-228 °C (<i>Chemicals Inspection and Testing Institute; 1992</i>)
Smeltepunkt	< -10 °C (<i>Chemicals Inspection and Testing Institute; 1992</i>)
Opløselighed	I 5 volumendele 60 % alkohol i alle forhold af benzyl benzoate, diethyl phthalat, glycerol, propylen glucol, mineralolie, 95 % alkohol. (<i>Lewis, R.J., Sr (Ed.), 1993</i>) I vand 1,34X10 ³ mg/l ved 37 °C (<i>Yalkowsky SH, Dannenfeler RM, 1992</i>)
Fordelingskoefficient	2,76 (<i>IUCLID citral, 2000</i>)
Log K _{ow}	
Damptryk	< 1hPa ved 50 °C (<i>IUCLID citral, 2000</i>)
Lugt	Kraftig citronlignende lugt (<i>Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 1975</i>)

4.3.9.2 **Fundne mængder**

Stoffet er fundet i tusch nr. 16 i orange og gule farver med koncentrationerne 0,3 og 0,7 mg/gram.

4.3.9.3 **Stoffets funktion**

Stoffet er udgangsmateriale for produktion af duftstoffer eller anvendes direkte som duftstof i et niveau i størrelsesordenen 50 ppm (*IUCLID citral, 2000*).

4.3.9.4 Klassificering og grænseværdier

Stoffet er opført på listen over farlige stoffer (*Miljøministeriet, 2005*) og klassificeres som:

Xi;R38 Irriterer huden

R43 Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden

4.3.9.5 Sundhedsmæssige effekter

Der er fundet data vedrørende sundhedsmæssige effekter i TOXNET og i tilknyttede databaser. Stoffet findes i IUCLID.

Akut toksicitet

Stoffet er ikke giftigt, som det ses af følgende værdier:

- LD₅₀ rotte, oral 4960 mg/kg (*IUCLID citral, 2000*)
- LD₅₀ mus, oral 6000 mg/kg (*IUCLID citral, 2000*)
- LD₅₀ kanin, hud 2250 mg/kg (*IUCLID citral, 2000*)
- LD₅₀ mus, intravenøst 460 mg/kg (*IUCLID citral, 2000*)

Citral er hudirriterende (*IUCLID citral, 2000*). I en test af 19 olier - og 20 syntetiske parfumer på 50 mandlige frivillige var det mest hudirriterende stof af alle (*Motoyoshi K et al, 1979*).

Subkronisk toksicitet

Stoffet er sensibiliserende. I en patch test på 680 personer reagerer 16 positivt svarende til 2,3 % (*IUCLID citral, 2000*).

I forsøg med gentagen fodring af 5 han- og 5 hunrotter 5 dage pr. uge i 14 dage med koncentrationerne 570, 1140, 2280 mg/kg blev der fundet en minimal påvirkning af epithelceller i formaven ved den højeste koncentration. Heraf blev NOAEL fastsat til 1140 mg/kg/dag (*IUCLID citral, 2000*).

I et andet kontinuerligt fodringsforsøg med rotter over 13 uger blev ikke konstateret effekter selv ved den højeste koncentration på 833 mg/kg/dag, hvoraf NOAEL > = 833 mg/kg/dag (*IUCLID citral, 2000*).

I et 46 ugers fordringsforsøg med rotter blev konstateret effekter i maven ved 1000 mg/kg/dag, men ikke ved 200 mg/kg/dag. Heraf blev fastsat en NOAEL på 200 mg/kg/dag (*OECD SIDS, 2001*).

Test for mutagenicitet (AMES test på salmonella og test på hamsterceller) viser ingen tegn på mutagenicitet (*IUCLID citral, 2000*).

Citrals udviklingstoksiske effekter er undersøgt i forsøg, hvor citral blev givet sammen med majsolie til rotter fra dag 6-15 af graviditeten. Koncentrationerne var mellem 60 mg/kg/dag og 1000 mg/kg/dag. NOAEL for toksisk effekt på moderdyret var 125 mg/kg/dag. Udviklingstoksiske effekter fandtes ved alle koncentrationer inklusive mindsket vægtstigning og et højere niveau af mindre abnormitet i skelettet på fostre end i kontrolgruppen. Heraf er LOAEL for udviklingstoksicitet sat til 60 mg/kg/dag. Teratogene effekter blev ikke fundet selv ved 1000 mg/kg/dag. (*IUCLID citral, 2000*).

Kronisk toksicitet

Ingen relevante data er fundet.

Resumé

Citral er hudirriterende og sensibiliserende.

Data for gentagen fodring af rotter viser effekter ved 1000 mg/kg/dag med en NOAEL på 200 mg/kg/dag.

Vedrørende udviklingstoksicitet er LOAEL = 60 mg/kg/dag for rotter, mens en toksisk effekt for moderdyret ses ved 125 mg/kg/dag, hvilket ikke er vurderet relevant for børn og unge.

4.3.9.6 Eksponeringsscenerier

Maksimumindholdet i en tuschpen var 0,7 mg pr. gram.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm², og det antages, at al citral optages, inden tuschen afvaskes, fx efter 1 time, hvilket er realistisk med Log K_{ow} = 2,76 og det lille damptryk. Mængden af tusch overført til 50 cm² er ud fra forsøg bestemt til 0,05 gram.

Optagelse, hud = 0,7 mg/g * 0,05 g/15 kg = 0,00233 mg/kg kropsvægt/dag.

Oralt indtag antages at være i samme størrelsesorden ved at sutte på fingrene som ved at sutte på en tuschpen.

4.3.9.7 Vurdering

Med en NOAEL på 200 mg/kg fås en MOS på 86.000.

Heraf vurderes ikke at være nogen toksiske effekter forbundet med de indtagne koncentrationer af stoffet for børn og unge.

Hvis gravide (som ikke er målgruppen for vurderingen) skulle benytte stoffet med samme eksponering, er MOS = 26000 for udviklingstoksicitet i fostret. Dette er en tilstrækkelig sikkerhedsmargin til, at der ikke forventes udviklingstoksiske effekter.

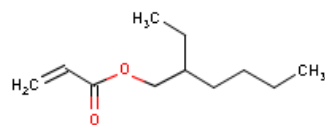
Stoffet er et kraftigt allergen med en koncentration i en tuschpen på 0,07 %. Tuschen vil være i hudkontakt på samme vis som cremer o. lign. i kosmetik. Hvis der sammenlignes med kosmetikbekendtgørelsen (**Bekendtgørelse om kosmetiske produkter, 2005**), skulle stoffet være deklareret med stofnavn (kræves for > 0,01 % for stoffer, der afrenses, og > 0,001 % for stoffer, som ikke afrenses). Citral skal mærkes med risikosætningen R43, "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden", det vurderes derfor at der kan være risiko for sensibiliserende effekter når tuschen kommer på huden.

4.3.10 2-Ethylhexyl acrylat

4.3.10.1 Identitet

Navn	2-Ethylhexyl acrylat
CAS-nr.	103-11-7
EINECS-nr.	203-080-7
Molekylformel	C ₁₁ H ₂₀ O ₂

Stoffets opbygning



Molvægt	184,28
Synonymer	2-Propenoic acid, 2-ethylhexyl ester Acrylic acid, 2-ethylhexyl ester
Beskrivelse	Stoffet er en farveløs væske (<i>Lide, DR (ed.), 2000</i>)
Kogepunkt	214-218 °C (<i>Lewis, R.J., 1997</i>)
Smeltepunkt	-90 °C (<i>Lide DR, 2000</i>)
Opløselighed	100 mg/l, 25 °C (<i>Chemicals inspection, 1992</i>)
Fordeleskoefficient	4,09 (<i>US EPA, 2003</i>)
Log K _{ow}	
Damptryk	0,178 mm Hg ved 25 °C (<i>Daubert, 1989</i>)
Lugt	Behagelig (<i>Clayton, 1993-94</i>)

4.3.10.2 Fundne mængder

Stoffet er fundet i akrylmaling med produkt nr. 60 og 61. I produkt nr. 61 er kvantificeret et indhold på 0,35 mg/gram.

4.3.10.3 Stoffets funktion

Stoffet benyttes til fremstilling af plast, coatings og vandbaserede malinger (*Lewis R.J., 1997*). De fundne koncentrationer er små og formodes at være en rest fra produktion.

4.3.10.4 Klassificering og grænseværdier

Stoffet står på listen over farlige stoffer (*Miljøministeriet, 2005*) og klassificeres som:

Xi;R37/38	Irriterer åndedrætsorganerne og huden
R43	Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden

Der er ingen dansk arbejdsmiljøgrænseværdi for stoffet.

B-værdien er 0,01 mg/m³ (*Miljøstyrelsen 2002*).

4.3.10.5 Sundhedsmæssige effekter

Der er fundet data vedrørende sundhedsmæssige effekter i TOXNET og i tilknyttede databaser. Stoffet findes i IUCLID. Der er udarbejdet en EU risikovurderingsrapport (*EU:2005*).

Akut toksicitet

Stoffet er ikke akut giftigt, som det fremgår af følgende data:

- LD₅₀ rotte, oral 5600 mg/kg (*IUCLID dataset, 2-ethylhexylacrylate, 2000*)
- LD₅₀ mus, oral 4400 mg/kg (*IUCLID dataset, 2-ethylhexylacrylate, 2000*)
- LD₅₀ rotte dermal 12000 mg/kg (*IUCLID dataset, 2-ethylhexylacrylate, 2000*)

- LD₅₀ kanin dermal 7540 mg/kg (*IUCLID dataset, 2-ethylhexylacrylate, 2000*)

Stoffet er kraftigt hudirriterende (*IUCLID dataset, 2-ethylhexylacrylate, 2000*) og (*Lewis, R.J., 1996*).

Subkronisk toksicitet

Stoffet er kraftigt sensibiliserende i dyretest på hamstre (*EU Risk assessment 2-ethylhexyl acrylat, 2005*). Der er endvidere resultater med positive patch tests i mennesker – dog i forholdsvis begrænset antal, fx 5 frivillige, der alle reagerede positivt på 5 % i olivenolie. En række acrylater er generelt kendt som allergifremkaldende.

Af data for gentagen inhalering af stoffet i rotter i 90 dage er fundet en NOAEC på 10 ppm (0,075 mg/l) for lokale effekter i luftrøret og en NOAEC på 30 ppm for systemiske effekter (letargi, ptsosis og reduceret kropsvægt).

Der er en række test, som viser, at stoffet ikke er in vivo mutagent.

Ud fra et inhalationsforsøg med gravide rotter fra dag 6 til 20 af graviditeten med op til 100 ppm af stoffet er fundet en NOAEC for giftighed i moderdyret på 75 ppm (0,56 mg/l). Udviklingstoksicitet blev ikke fundet selv ved den højeste koncentration på 100 ppm.

I (*EU Risk assessment 2-ethylhexyl acrylat, 2005*) er data fra inhaleringsstudiet benyttet til beregning af NOAEL for systemiske effekter ved hudeksponering ved brug af følgende data: vægt rotte = 250 g, inhalering 0,8 l/min/kg, daglig eksponering 6 timer. Heraf fås en NOAEL på 66 mg/kg/dag for oralt optag eller optag via huden. I (*EU Risk assessment 2-ethylhexyl acrylat, 2005*) er angivet følgende sikkerhedsfaktorer ved vurdering for mennesker: Subkronisk til kronisk: 2, variation mellem arter: 4 og en faktor 3 for variation inden for arten, hvilket giver en sikkerhedsfaktor på 24.

Vedrørende kræftfremkaldende egenskaber mangler langtidsstudier med oral dosering. Test med påføring på hud af mus har medført tumorer, som tilskrives en ikke genotoksisk mekanisme stammende fra hudirritation med hudlæsioner.

Ud fra test med hydrolyseproduktet acrylsyre, som ikke viser en oral kræftfremkaldende effekt, og de negative mutagene test er stoffet ikke vurderet som kræftfremkaldende i hamstre (*EU Risk assessment 2-ethylhexyl acrylat, 2005*).

Kronisk toksicitet

Der er ikke fundet data.

Resumé

NOAEL for systemiske effekter er estimeret til 66 mg/kg/dag.

Stoffet er lokalirriterende.

4.3.10.6 Eksponeringsscenarier

Maksimumindholdet i en prøve akrylmaling er 0,35 mg pr. gram.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm², og det antages, at 10 % af 2-ethylhexyl acrylat absorberes, inden malingen afvaskes, fx efter 1 time, ud fra Log K_{ow} = 4,09. Mængden af akrylmaling overført til 50 cm² er ud fra forsøg bestemt til 1,25 gram.

Optagelse, hud = 0,35 mg/g * 1,25 g/15 kg/10 = 0,00292 mg/kg kropsvægt/dag.

Det antages, at en maksimal indtagen oral mængde ved fx at sutte på pensler eller fingre er 1 ml eller ca. 1 gram, hvilket svarer til ca. 10 * den maksimale hudoptagelse eller 0,0292 mg/kg/dag.

4.3.10.7 *Vurdering*

Baseret på NOAEL = 66 mg/kg/dag for systemiske effekter på rotter kan beregnes MOS = 66/0,00292 = 22628 ved optag gennem huden og MOS = 66/0,0292 = 2263 ved oralt optag.

Værdierne er mere end 180 gange større end sikkerhedsfaktor på 24 fra (*EU Risk assessment 2-ethylhexyl acrylat, 2005*). Heraf vurderes, at der ikke er nogle sundhedsmæssige effekter ved indtagelse af stoffet ved den antagne dosis.

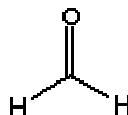
2-Ethylhexyl acrylat skal mærkes med risikosætningen R43, "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden", det vurderes derfor, at der kan være risiko for sensibiliserende effekter når malingen kommer på huden.

4.3.11 Andre stoffer: Formaldehyd

Følgende data er gengivet fra (*kortlægning babyprodukter*)

Navn Formaldehyd
CAS-nr. 50-00-0

EINECS-nr. 200-001-8
Molekylformel CH₂O
Stoffets opbygning



Molvægt 30,03
Synonymer Formalin
Methanal
Beskrivelse Stoffet er en luftart
Kogepunkt -19 °C
Smeltepunkt -92 °C
Opløselighed 40.000 mg/l, 25 °C
Fordelingskoefficient 0,35
Log K_{ow}
Damptryk 3890 mm Hg ved 25 °C

4.3.11.1 *Fundne mængder*

Stoffet er fundet i 10 produkter med glimmerlim. Der er fundet koncentrationer over 0,01 mg/gram i følgende produkter nr. 15 0,059, nr. 26 0,043, nr. 29 0,013, nr. 33 0,063 og nr. 50 0,111 mg/gram.

4.3.11.2 **Klassifikation og grænseværdi**

Formaldehyd er optaget på Listen over farlige stoffer og klassificeret med:

Carc.3;R40	Mulighed for kræftfremkaldende effekt
T;R23/24/25	Giftig ved indånding, ved hudkontakt og ved indtagelse
C;R34	Ætsningsfare
R43	Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden

I koncentrationer i intervallet 1-5 % er formaldehyd klassificeret Carc.3;R40 og R43, og i koncentrationerne 0,2-1 % er klassifikationen R43.

Den danske grænseværdi for arbejdsmiljø er for stoffet 0,4 mg/m³ og med anmærkning H for hudgennemtrængelighed og K for at være betragtet som kræftfremkaldende. For indendørs klima er der fastsat en normværdi på 0,15 mg/m³ (*Arbejdstilsynet, 2005*), som er tæt på WHO's vejledende grænseværdi.

B-værdien er 0,01 mg/m³ (*Miljøstyrelsen 2002*).

4.3.11.3 **Sundhedseffekter**

Referencedosis for kronisk oral eksponering, RfD, er 0,2 mg/kg/dag. Værdien er baseret på et 2-årigt studie med Wistar rotter, hvor formaldehyd blev indgivet dagligt med drikkevandet. LOAEL for vægtforøgelse og histopatologi var 82 mg/kg/dag, mens NOAEL var 15 mg/kg/dag. Ved anvendelsen af en usikkerhedsfaktor på 100 for inter- og intraspecies forskelle, fik man en RfD-værdi på 0,2 mg/kg/dag.

4.3.11.4 **Eksponeringsscenarier**

Maksimumindholdet i en glimmerlim er 0,11 mg pr. gram.

Det eksponerede areal antages at være 50 cm², og det antages, at 100 % af alt formaldehyd absorberes, inden limen afvaskes, fx efter 1 time, ud fra $\text{Log } K_{ow} = 0,35$. Det skal dog bemærkes, at noget formaldehyd vil nå at fordampe grundet det høje damptryk. Mængden af glimmerlim overført til 50 cm² er ud fra forsøg bestemt til 3 gram.

Optagelse, hud = 0,11 mg/g * 3 g/15 kg = 0,022 mg/kg kropsvægt/dag.

Det antages, at en maksimal indtagen oral mængde ved fx at sutte på glimmerlim eller fingre er af samme størrelsesorden.

4.3.11.5 **Vurdering**

Baseret på NOAEL = 15 mg/kg/dag kan beregnes MOS = 15/0,022 = 676 ved optag gennem huden eller ved oralt optag. Dette svarer ca. til 9 gange under den kritiske referencedosis. Der vurderes således ikke at være sundhedsmæssige effekter ved indtagelse af stoffet ved den antagne dosis.

Stoffet bidrager imidlertid med en forøget risiko for kræftfremkaldende effekt samt en allergifremkaldende effekt. Endvidere bidrager stoffet med et væsentligt bidrag til de andre kendte kilder for formaldehyd i danske hjem som fx spånplader, elektroniske produkter m.m.

4.3.12 **Inhalering**

For at kunne bedømme afdampning til indeklimaet præcist kræves forsøg i klimakamre, hvilket ikke er udført i nærværende projekt.

For at vurdere muligheden for inhalering af sundhedsskadelige mængder er i stedet vurderet et par worst cases, hvor alt stof antages at fordampe momentant til et lokalt område på $1,5 \text{ m}^3$, som antages at svare til barnets inhaleringszone. Alternativt er vurderet den maksimale stofkoncentration i et lukket børneværelse uden cirkulation på $3 * 3 * 2 \text{ m} = 18 \text{ m}^3$.

4.3.12.1 Formaldehyd

Formaldehyd findes i glimmerlim, som anvendes i mængder af ca. $6 \text{ g}/100 \text{ cm}^2$ i koncentrationer op til $0,11 \text{ mg/g}$.

Stoffet har en meget lav grænseværdi for arbejdsmiljø på $0,4 \text{ mg/m}^3$ og en anbefalet værdi for indeklima på $0,15 \text{ mg/m}^3$.

For at nå den arbejdshygiejniske grænseværdi i et lokalt område på $1,5 \text{ m}^3$ kræves, at alt formaldehyd fra $5,4 \text{ g}$ lim fordampes momentant, hvilket ikke er realistisk, da glimmerlim er et stykke tid om at tørre.

Hvis man antager, at der er tale om et lukket børneværelse på 18 m^3 , vil formaldehydkoncentrationen af 6 g glimmerlim maksimalt kunne nå $0,04 \text{ mg/m}^3$, hvilket er 10 gange under den arbejdshygiejniske grænseværdi og 4 gange under den anbefalede indeklimakoncentration. Da der normalt vil være en mindre cirkulation i alle rum, forventes en lavere koncentration.

Der vurderes ikke at være sundhedsproblemer ved brug af limen som følge af inhalering, men i meget små lukkede rum kan tømning af en eller flere tuber glimmerlim føre til koncentrationer af formaldehyd, som bidrager væsentligt til andre kilder. Det må derfor anbefales at sørge for god udluftning, hvis der arbejdes med glimmerlim i større mængder i små rum.

4.3.12.2 2-ethoxyethanol

2-ethoxyethanol findes i tuschpenne, som anvendes i mængder op til $0,1 \text{ g}/100 \text{ cm}^2$ i koncentrationer op til 19 mg/g .

Stoffet har en arbejdshygiejnisk grænseværdi på $18,5 \text{ mg/m}^3$.

For at nå den grænseværdi i et lokalt område på $1,5 \text{ m}^3$ kræves, at al ethoxyethanol i $1,5 \text{ g}$ tusch fordampes momentant, hvilket ikke er realistisk med et damptryk på ca. 5 mm Hg .

Hvis man antager, at der er tale om et lukket børneværelse på 18 m^3 uden luftcirkulation, vil ethoxyethanolmængden på 4 stk. tæt bemalede A4-tegninger på $20 * 30 \text{ cm}$ svare til $2,4 \text{ gram}$ ethoxyethanol. Koncentrationen af den fordelte ethoxyethanol vil maksimalt kunne nå $2,5 \text{ mg/m}^3$ i rummet, hvilket er 7 gange under den arbejdshygiejniske grænseværdi.

Der vurderes heraf ikke at være sundhedsproblemer ved brug af tuschpenne som følge af inhalering.

4.3.13 Samlet konklusion på sundhedsvurdering

Tuschfarver, glimmerlim og akrylfarven vil, når børn benytter produkterne, i en vis udstrækning ende på huden, hvorfra stofferne kan blive optaget. Alternativt kan stofferne optages via munden, når børnene sutter på fingre, tuschpenne eller pensler. I de undersøgte produkter er der fundet en række sundhedsskadelige stoffer. For 11 af stofferne er opstillet eksponeringsscenerier og sundhedsvurderinger for børn og unge med udgangspunkt i, at to barnehåndflader bemales.

De påviste sundhedsmæssige effekter af de vurderede stoffer fremgår af Tabel 4.2

Tabel 4.2 Effekter af vurderede stoffer

Stof	Irriterende og sensibiliserende effekter	Reprotoksiske effekter	Kræftfremkaldende effekter	Mutagene effekter
Anilin	R41 risiko for alvorlig øjenskade R43 sensibiliserende		Carc3;R40 Mulighed for kræftfremkaldende effekt	Mut3;R68 mulighed for varig skade på helbred
P-chloranilin	R43 sensibiliserende		Carc.cat.2;R45 kan fremkalde kræft	
N-methyl anilin			Er muligvis kræftfremkaldende ud fra data for N,N-dimethylanilin og anilin	
C.I.Pigment red 3			Muligvis kræftfremkaldende ud fra forsøg i rotter og mus	
N,N-dimethylacetamid		Rep.2;R61 kan skade barnet under graviditeten		
Bis(2-ethylhexyl)adipat		Stoffet er fundet teratogent i rotter		
P-anisidin			Er muligvis kræftfremkaldende ud fra data for o-anisidin og N-methyl-p-anisidin	
2-Ethoxy ethanol		Rep.cat.2;R60 Kan skade forplantnings-evnen, samt R61 kan skade barnet under graviditeten		
Citral	R38 irriterer huden R43 sensibiliserende			
2-Ethylhexyl acrylat	R37/38 irriterer åndedrætsorganer og hud R43 sensibiliserende			
Formaldehyd	R34 ætsningsfare R43 sensibiliserende		Carc 3;R40 mulighed for kræftfremkaldende effekt	

Der er ydermere fundet andre stoffer med effekter, hvor der ikke er foretaget sundhedsvurdering. Af de undersøgte produkter er der i alt fundet:

- 12 allergene stoffer
- 7 stoffer med mulig eller bevist kræftfremkaldende effekt
- 3 stoffer med mutagen effekt
- 3 stoffer med reprotoksiske effekt

I Tabel 4.3 er vist en resultatene af vurderingen af toksisk effekt af stofferne.

Tabel 4.3 Toksiske effekter af udvalgte stoffer i produkterne for børn og unge

Stof	Max. optagelse mg pr. kg kropsvægt	NOAEL mg/kg kropsvægt pr. dag	MOS (worst case)	RfD/maks. Optagelse	Bemærkninger
Anilin	0,00073	7	9500		Ingen risiko for toksisk effekt på de røde blodlegemer, men risiko for sensibiliserende effekter.
p-chloranilin	0,031	2 (LOAEL)	65	0,004	Risiko for toksisk effekt på røde blodlegemer, risiko for kræftfremkaldende og sensibiliserende effekter
N-methyl anilin	0,0033	15 (LOAEL)	4545		Ingen risiko for toksisk effekt på røde blodlegemer, men stoffet er klassificeret som muligt kræftfremkaldende
C.I. pigment red 3	8,7	830 (LOAEL)	95		Ingen risiko for toksiske effekter ved oral optag, mindre risiko ved hudoptag, mulig risiko for kræftfremkaldende effekter hvis data fra rotter kan overføres til mennesker.
N,N-dimethylacetamid	0,00133	20	15000		Ingen risiko
Bis(2-ethylhexyl)adipat	0,0012	170	145000		Ingen risiko, dog er kræftfremkaldende effekter af stoffet ikke tilstrækkeligt undersøgt
p-anisidin	0,0004	16	40000		Ingen risiko
2-ethoxy ethanol	19	93	1468		Ingen risiko, afhænger af TDI
Citral	0,0023	200	86000		Ingen risiko for toksiske effekter, men der er en risiko for sensibiliserende effekter
2-ethylhexyl acrylat	0,029	66	2263		Ingen risiko for toksiske effekter men der er en risiko for sensibiliserende effekter
Formaldehyd	0,022	15	676	0,2	Ingen risiko for toksiske effekter men der er en risiko for kræftfremkaldende og sensibiliserende effekter

I Tabel 4.4 er vist en oversigt over produkter, hvor der ud fra sundhedsvurderinger er fundet toksiske effekter samt CMR eller allergene effekter, som er fundet af stoffer enten i de kvalitative eller kvantitative bestemmelser.

Tabel 4.4 Toksikologiske effekter for produkter

Produkt nr.	Type	Toksisk effekt ud fra sundhedsvurdering	Allergene stoffer	Muligt kræftfremkaldende stoffer
2	Gelpen			Ja
3	Tuschpen		Ja	
5	Tuschpen ³			
6	Akrylmaling	Muligvis toksisk effekt på de røde blodlegemer se nr.55	Ja	Ja
10	Tuschpen			Muligvis ³
15	Glimmerlim		Ja ¹	Ja ¹
16	Dufttuschpen		Ja (3 duftstoffer på EUs liste ⁴ , samt et andet allergent stof)	
17	Tuschpen ⁵			
25	Tuschpen ⁵			Ja
26	Glimmerlim		Ja ¹	Ja ^{1,2}

Produkt nr.	Type	Toksisk effekt ud fra sundheds-vurdering	Allergene stoffer	Muligt kræftfremkaldende stoffer
29	Glimmerlim		Ja ¹	Ja ¹
33	Glimmerlim		Ja ¹	Ja ¹
45	Tuschpen		Ja	Ja
46	Tuschpen		Ja	
50	Glimmerlim		Ja ¹	Ja ¹
54	Akrylmaling	Mindre risiko ved oralt optag		Ja (indeholder azofarvestof)
55	Akrylmaling	Toksisk effekt på røde blodlegemer worst case-scenarie overskrider grænseværdi (RfD) 8 gange	Ja (2 stoffer)	Ja
57	Tuschpen		Ja (2 stoffer)	Ja
58	Tuschpen		Ja (2 stoffer)	Ja
59	Tuschpen		Ja	
60	Akrylmaling		Ja (1 stof)	
61	Akrylmaling		Ja (1 stof)	

1 Indeholder mere end 0,01 mg/gram formaldehyd

2 Indeholder også det mutagene stof phenol

3 Indeholder en phtlat blødgører

4 Indeholder mere end 0,1 mg/gram af allergent duftstof

5 Indeholder reprotoksisk stof

Der er således fundet 10 produkter med tuschpenne, 5 produkter med glimmerlim og 4 produkter med akrylmaling og en gelpen med sundhedsskadelige effekter. Det skal bemærkes, at der kun er undersøgt en delmængde af tuschpennene i hvert produkt (et produkt er fx en pakke med en række tuscher i forskellige farver).

I de undersøgte dufttuscher er fundet de allergene stoffer d-limonen, benzylalkohol og citral i koncentrationer på mellem 0,01 og 0,1 vægtprocent.

Et estimat af maksimal fordampning af formaldehyd i et lille børneværelse viser, at formaldehydindholdet i 6 gram (ca. 6 ml) glimmerlim maksimalt kan bidrage med op til 25 % af den anbefalede maksimale indeklimakoncentration i et børneværelse på 3 * 3 * 2 m. Det må derfor anbefales ikke at lade arbejde med kreationer hvor der over kort tid bruges større mængder glimmerlim (flere tuber) i små lukkede børneværelser med dårlig luftskifte.

Indholdet af tungmetaller i produkterne er generelt lavt. Således er indholdet af bly ikke konstateret over 21 ppm og der er ikke fundet cadmium. Resten af tungmetallerne stammer formodentlig fra farver, fra "glimmerstykker" i glimmerlim eller spormængder af stofferne i farvestoffer.

I følgende produkter er der ikke fundet CMR eller allergene stoffer:

Akrylmaling: nr. 7, 8, 9, 18, 34, 35, 36, 40, 41, 48, 49, 51 og 56

Tusch: nr. 1, 11, 12, 22, 30, 31, 32, 39, 42, 43, 47, 62, 63 og 64

Gelpen: nr. 4 og 44

Glimmerlim: nr. 13, 14, 23, 28, 38 og 53 - dog er der identificeret formaldehyd med koncentration < 0,01 mg/g i nr. 13, 23, 28, 38 og 53.

5 Miljømæssig vurdering

I vurderingen af stoffer blev identificeret en række miljøskadelige stoffer. I alt blev fundet 12 miljøskadelige stoffer enten med R50, R51, eller R52 og evt. i kombination med R53.

I det følgende er vist en miljøvurdering for to udvalgte stoffer fundet i nærværende undersøgelse. Der er lavet en vurdering af effekten ved udledning til vandmiljøet af det mest miljøskadelige stof for Danmark.

5.1 Anilin

Anilin, CAS-nr. 62-53-3 er miljøfareklassificeret som N;R50.

I Tabel 5.1 er vist økotoksikologiske data for anilin for fisk, dafnier og alger.

Tabel 5.1 økotoksikologiske data for anilin

Organisme	Værdi	Referencer
Fisk (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	LC ₅₀ , 96 timer = 10,6 mg/l	(<i>Eu risk assessment, 2004</i>)
Daphnier (<i>Daphnia pulex</i>)	EC ₅₀ , 48 timer = 0,1 mg/l	(<i>Eu risk assessment, 2004</i>)
Daphnier (<i>Daphnia cucullata</i>)	EC ₅₀ , 48 timer = 0,68 mg/l	(<i>Eu risk assessment, 2004</i>)
Daphnier (<i>Daphnia magna</i>)	EC ₅₀ , 48 timer = 0,17 mg/l	(<i>Eu risk assessment, 2004</i>)
Alge (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	EC ₅₀ , 96 timer = 19 mg/l	(<i>Eu risk assessment, 2004</i>)

Anilin har en oktanol-vand fordelingskoefficient på $\log K_{ow} = 0,9$.

Stoffet har en Henrys lov konstant på $2,02 \cdot 10^{-6} \text{ atm m}^3 / \text{mol}$ ved 25 °C (*Jayasinghe, 1992*).

Bioakkumuleringen er bestemt til BCF=2,6 (*Eu risk assessment, 2004*). Forsøg med bionedbrydelighed viser en let nedbrydelighed under aerobe forhold. Således viser en "closed bottle test" efter OECD 301 D en mineralisering på 90 % efter 30 dage, en test efter OECD 301E en mineralisering på 100 % efter 5 dage og en modificeret Sturm test efter OECD 301B en mineralisering på 90 % efter 30 dage. Stoffet er ikke bionedbrydeligt under anaerobe forhold.

En beregning med SIMPLETREAT giver mere end 87 % fjernelse i spildevandsanlæg. (*Eu risk assessment, 2004*). Resultatet ses af appendix II, del 2 af (*TGD, 2003*).

Af Tabel 5.1 ses, at stoffet er mest giftigt for dafnier med en giftighed op til en faktor 10 over kravene for mærkning med R50.

I er EU's risikovurdering for anilin er angivet data for forsøg hvor NOEC er bestemt for dafnier. Middelværdien af 3 forsøg med bestemmelse af effekt over 21 dage er anvendt til at beregne NOEC = 15 µg/l. Den estimerede nuleffekt koncentration for organismer der lever i vand PNEC_{vand} er beregnet til 1,5 µg/l ved at benytte en vurderingsfaktor på 10 (*Eu risk assessment, 2004*).

5.2 p-Chloranilin

p-Chloranilin, CAS-nr.106-47-8 er miljøfareklassificeret med N;R50-53.

I Tabel 5.2 er vist økotoxikologiske data for anilin for fisk, dafnier og alger.

Tabel 5.2 økotoxikologiske data for p-chloranilin

Organisme	Værdi	Referencer
Fisk (Bluegill <i>Lepomis macrochirus</i>)	LC ₅₀ , 96 timer = 2,4 mg/l	(<i>CICADe</i> , 2003)
Dafnier (<i>Daphnia magna</i>)	EC ₅₀ , 48 timer = 0,31 mg/l	(<i>CICAD</i> , 2003)
Alger (<i>Scenedesmus subspicatus</i>)	EC ₅₀ , 96 timer = 1,14 mg/l	(<i>CICAD</i> , 2003)

p-Chloranilin har en oktanol-vand fordelingskoefficient på $\log K_{ow} = 1,83$. Henrys lov konstanten er $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ atm m}^3/\text{mol}$ ved 25 °C (*US EPA*, 2004).

Bioakkumulering i fisk ligger i området en faktor 4-20, mens opkoncentrering i alger kan være langt højere. Dette kan dog skyldes absorption til overflader (*CICAD*, 2003).

Data for bionedbrydelighed viser, at stoffet ikke er let nedbrydeligt under aerobe forhold. 3 forskellige aerobe bionedbrydelighedstest over 28 dage af "closed bottle" typen viser således en nedbrydelighed fra 0-7 %.

Stoffet viser en lille bionedbrydelighed under anaerobe forhold. Test for iboende bionedbrydelighed (inherent biodegradability) viser, at stoffet er bionedbrydeligt af mikroorganismer der får tid til at tilpasse sig forholdene da der opnås over 60 % nedbrydning i de fleste test (*CICAD*, 2003).

Ved et opslag i TGDs SIMPLETREAT model under "inherent biodegradability", appendix II, del 2 af (*TGD*, 2003) angiver modellen, at ca. 41 % forventes fjernet i spildevandsanlæg.

p-Chloranilin nedbrydes af lys med bølgelængder over 290 nm med en halveringstid på 7 timer og nedbrydes således hurtigt ved fotolyse i overfladevand. I atmosfæren nedbrydes stoffet af hydroxylradikaler med en estimeret halveringstid i troposfæren på ca. 4 timer (*CICAD*, 2003).

Af tabellen ses, at stoffet er mest giftigt for dafnier med en giftighed op til en faktor 3 over kravene for mærkning med R50.

I (*CICAD*, 2003) er angivet data for forsøg hvor NOEC er bestemt i et 21 dages forsøg for dafnier til NOEC=0,01 mg/l. Dette er i samme størrelsesorden som for anilin.

Ud fra NOEC kan nuleffekt koncentrationen for organismer der lever i vand $PNEC_{vand}$ estimeres til 1,0 µg/l ved at benytte en vurderingsfaktor på 10.

5.3 Estimering af udledte mængder miljøskadelige stoffer

Mængden af miljøskadelige stoffer, som udledes til vandmiljøet via spildevand fra de undersøgte produkter anslås i det følgende.

Af stoffer, som er kvantificeret er fundet 5 stoffer, som er miljøskadelige. De 3 af stofferne er ikke let nedbrydelige eller bioakkumulerbare (R53).

Tabel 5.3 Miljøskadelige stoffer i produkter

Stof	Mærkning	Koncentration mg/g
anilin	R50	0,22
p-anisidin	R50	0,11
p-chloranilin	R50/53	0,37
N-methylanilin	R50/53	1
1,4-dioxaspiro(4,5)decane	R50/53	0,7

For stoffer mærket med R53 er den samlede mængde, som tilledes spildevandsanlæg estimeret i Tabel 5.4.

Det antages, at stofferne benyttes af alle danske børn fra alderen 3 til 13 med de eksponeringsscenarioer, som er opstillet for stofferne under sundhedsvurderingen.

Det antages, at al stof afvaskes inden absorption til huden er sket, og at stofferne herefter ledes med spildevand til renseanlæg.

Udtræk fra Danmarks Statistik giver for 2006 en befolkning i alderen 3-13 år på 734.000 for hele Danmark.

Tabel 5.4 Estimat af mængder af miljøskadelige stoffer i produkterne til ført danske renseanlæg

Stof	Type	Total væskemængde (g/dag)	Stof, som afvaskes (mg/barn/dag)	Stof ledt til renseanlæg, DK (g/dag)
p-chloranilin	Akrylfarve	1,25 ¹	0,46	348
N-methylanilin	Tusch	0,05	0,05	38
1,4-dioxaspiro(4,5)decane	Tusch	0,05	0,035	26

¹ Udover mængder afvasket fra hud vil der blive afgivet en vis mængde ved vask af tøj. Denne mængde er ikke estimeret.

Samlet ledes således maksimalt 412 gram af stofferne til renseanlæg i Danmark. Det dominerende stof er p-chloranilin med 348 gram og stoffet er samtidig det mest giftige af stofferne. Stoffet benyttes derfor som et "worst case"-stof til at vurdere den mulige miljøbelastning.

I Orientering nr.1,2005 er beregnet koncentrationerne i det udledte af spildevand ud fra en årlig mængde på 611 millioner m³ (**Punktkilder, 2005**).

Det er ud fra data for bionedbrydelighed antaget, at p-chloranilin ikke nedbrydes nævneværdigt i renseanlæg.

Der er for p-chloranilin estimeret en begrænset nedbrydning i spildevandsbehandlingsanlæg på 41 % ud fra SIMPLETREAT.

I Tabel 5.5 er beregnet forholdet mellem den maksimale udledte koncentration i vandmiljøet $PEC_{\text{lokal,vand}}$ og nul-effekt værdien PNEC.

Der er benyttet følgende beregningsformler:

Koncentration i udledt spildevand C_{eff} :

$C_{\text{eff}} = C_{\text{ind}} * (1-f)$, hvor f er nedbrydningsgraden i renseanlæg og C_{ind} er koncentrationen i det tilførte spildevand.

$C_{\text{lokal,vand}} = C_{\text{eff}} / \text{Fortyndingsfaktor}$. Fortyndingsfaktoren er sat til 10 som angivet i TGD (**Technical Guidance Document, 2003**). Der er ikke taget hensyn til eventuel absorption af p-chloranilin til opløst stof i vandet.

Koncentrationen af p-chloranilin fra andre kilder $PEC_{\text{reg,vand}}$ er sat til 0 hvorfor $PEC_{\text{lokal,vand}} = PEC_{\text{reg,vand}} + C_{\text{lokal,vand}} = C_{\text{lokal,vand}}$

Tabel 5.5 Beregnet effekt på vandmiljøet

Parameter	Værdi
Mængde tilført renseanlæg g	348
Koncentration i tilført spildevand (ug/l)	0,00057
PNEC (ug/l)	1
Antaget nedbrydelighed i renseanlæg %	41
C_{eff} (ug/l)	0,00034
$C_{\text{lokal,vand}}$ (ug/l)	0,000034
$PEC_{\text{reg,vand}}$ (ug/l)	0
$PEC_{\text{lokal,vand}}$ (ug/l)	0,000034
$PEC_{\text{lokal,vand}}/PNEC$	0,000034

Det ses, at koncentrationen af $PEC_{\text{lokal,vand}}/PNEC \ll 1$ hvorfor der ikke forventes nogen effekt fra p-chloranilin på vandmiljøet. Det skal her bemærkes, at det anvendte stof p-chloroanilin kun indgår i et mindre antal af produkterne med akrylmaling hvorfor den gennemsnitlige effekt forventes endnu mindre.

Da p-chloranilin er et repræsentativt stof for de undersøgte produkter med hensyn til koncentration af stoffet og giftighed, vurderes samlet, at mængden af miljøskadelige stoffer, som udledes til det vandmiljøet fra de undersøgte produktgrupper er uden betydning.

6 Liste over forkortelser

Carc	Carcinogen, kræftfremkaldende
HSDB	Hazardous Substance Data Bank
IRIS	Integrated Risk Information System
IUCLID	International Uniform Chemical Information Database
LC ₅₀	Dødelig koncentration 50 procent
LD ₅₀	Dødelig dosis 50 procent
LOAEL	Lav skadelig virkning
LOEL	Lav virkning
MOS	Sikkerhedsmargin ved laveste observerede adverse effekt niveau
Mut	Mutagen, skadelig for arveanlæg
NOEC	0-effekt niveau
NOAEL	No adverse effect niveau, 0-effekt niveau for blivende skader
NOEL	0-effektniveau
PNEC	Estimeret 0-effekt koncentration
Rep	Reproduktiv, skadelig for fostre og /eller forplantningen
RfD	Referencedosis

Referencer

American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc.
Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure
Indices. 6th ed. Volumes I, II, III. Cincinnati, OH: ACGIH, 1991, p. 943

American Industrial Hygiene Association, Journal Vol 23, p.95,1962

Angelini G, Fantucco F, Meneghini CL (1975). Contact dermatitis in
patients with leg ulcers. Contact Dermatitis 1, 81-87

AT 2005: Grænseværdier for stoffer og materialer. At-vejledning, Stoffer og
materialer C.O.1. Arbejdstilsynet, København

BASF oplysninger om N,N-dimethylacetamid, 2006

Bekendtgørelse om kosmetiske produkter. Bekendtgørelse nr. 422 af 4. maj
2006. Miljøministeriet

Bekendtgørelse nr.329 om klassificering, emballering, mærkning, salg og
opbevaring af kemiske stoffer og produkter, 2002

Bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøj og produkter, som på grund af
deres ydre fremtræden kan forveksles med levnedsmidler. Bekendtgørelse nr.
1116 af 12. december 2003. Sikkerhedsstyrelsen

Budavari, S. (ed.). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals,
Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 1996,
p. 547

Chemicals Inspection and Testing Institute; Biodegradation and
Bioaccumulation Data of Existing Chemicals Based on the CSCL Japan.
Japan Chemical Industry Ecology - Toxicology and Information Center.
ISBN 4-89074-101-1 (1992)

Clayton, G.D., F.E. Clayton (eds.) Patty's Industrial Hygiene and
Toxicology. Volumes 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F: Toxicology. 4th ed. New
York, NY: John Wiley & Sons Inc., 1993-1994, p. V2D 3007

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

DHEW/NCI; Bioassay of p-Anisidine Hydrochloride for Possible
Carcinogenicity p.vii (1978) Technical Rpt Series No. 116 DHEW Pub No.
(NIH) 78-1371

DHHS/NTP; Carcinogenesis Bioassay of Di(2-Ethylhexyl) Adipate in F344
Rats and B6C3F1 Mice. (Feed Study) p.VII (1982) Technical Rpt Series
No. 212 NIH Pub No. 81-1768

DS/EN 71-9 Legetøj- Sikkerhedskrav Del 9 Organiske stoffer, 2005

DS/EN 71-11 Legetøj- Sikkerhedskrav Del 11 Organiske kemiske stoffer, Analysemetoder 2005

EC (2005): European Union risk assessment on 2-ethylhexyl acrylat, CAS no. 103-11-7, EINECS no. 203-080-7. Volume 61, EUR 21641 EN. European Chemicals Bureau. Joint Research Centre

EC (2004): European Union risk assessment on aniline, CAS no. 62-53-3, EINECS no. 200-539-3. Volume 50, EUR 21092 EN. European Chemicals Bureau. Joint Research Centre

EC (2002): European Union risk assessment on o-anisidine, CAS no. 90-04-0, EINECS no. 201-963-1. Volume 15, EUR 19834 EN. European Chemicals Bureau. Joint Research Centre

Felder JD et al; Environ Toxicol Chem 5: 777-84, 1986

Flick, E.W. (ed.). Industrial Solvents Handbook 4 th ed. Noyes Data Corporation., Park Ridge, NJ., 1991, p. 555

Gerhartz, W. (exec ed.). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed. Vol A1: Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985 to Present, p. VA2 (1985) 308

Goodwin BFJ, Crevel RWR, Johnson AW (1981). A comparison of three guinea-pig sensitization procedures for the detection of 19 reported human contact sensitizers. Contact Dermatitis 7, 248-258

Gosselin, R.E., H.C. Hodge, R.P. Smith, and M.N. Gleason. Clinical Toxicology of Commercial Products. 4th ed. Baltimore: Williams and Wilkins, 1976, p. VI-185

Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman. Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society., 1995, p. 10

Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman. Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society., 1995, p. 19

Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman. Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society., 1995, p. 28

Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman. Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society., 1995, p. 32

Hansch, C. and A. Leo. The Log P Database. Claremont, CA: Pomona College, 1987

IARC. 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).

International Labour Office. Encyclopedia of Occupational Health and Safety. Vols. I&II. Geneva, Switzerland: International Labour Office, 1983, p. 144

CICAD 2003. 4-Chloroaniline. I; Concise International Chemical Assessment Document 48: International Programme on Chemical Safety(2003) <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad48.htm>

IRIS, 2-ethoxyethanol, 1991

IRIS, Bis(2-ethyl hexyl) adipat, 1989

IRIS, 1995: p-Chloroaniline; CAS no. 106-47-8. Integrated Risk Information System, United States Environmental Protection Agency (www.epa.gov/iris)

IUCLID dataset 2-ethoxyethanol, 2000

IUCLID dataset 2-ethylhexyl acrylat 2000

IUCLID dataset bis (2-ethylhexyl) adipat 2000

IUCLID dataset citral, 2000

IUCLID dataset, N,N dimethyl acetamid 2000

IUCLID dataset, N,N dimethyl anilin 2000

Janik-Kurylcio S, Dobrzanska I, Czuczwar Z (1973). Pol. Tyg. lek. 28, 1241. Cited in: Greim H (1994).

Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Anilin, 20. Lfg. (26.6.1992). VCH VerlagsGmbH, Weinheim.

Kilzer L et al; Chemosphere 8: 751-61 (1979)

Kortlægning af kemiske stoffer i tandbørster, kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter, Miljøstyrelsen nr.42, 2004

Kortlægning og sundhedsvurdering af kemiske stoffer i overfladebehandlet trælegetøj, kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter, Miljøstyrelsen nr.60, 2005

Kortlægning og afgivelse samt sundhedsvurdering af kemiske stoffer i babyprodukter, kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter, Miljøstyrelsen

Lefaux, R. Practical Toxicology of Plastics. Cleveland: CRC Press Inc., 1968, p. 358

Lewis, R.J., Sr (Ed.). Hawley's Condensed Chemical Dictionary. 12th ed. New York, NY: Van Nostrand Rheinhold Co., 1993, p. 286

- Lewis, R.J. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 9th ed. Volumes 1-3. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1996, p. 235
- Lewis, R.J., Sr (Ed.). Hawley's Condensed Chemical Dictionary. 13th ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc. 1997
- Lide, D.R. (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1994-1995
- Lide, D.R. (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 79th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1998-1999
- Lide, DR (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 81st Edition. CRC Press LLC, Boca Raton: FL 2000
- Meneghini CL, Rantuccio F, Riboldi A (1963). Klinisch-Allergologische Ekzematösen Kontakt-Dermatosen. Berufsdermatosen 11, 280-293
- Miljøministeriet, 2005: Bekendtgørelse om listen over farlige stoffer. Bekendtgørelse nr. 923 af 28. september 2005. Miljøministeriet, København
- Miljøstyrelsen, 2001: Vejledende liste til selvklassificering af farlige stoffer. <http://www.mst.dk/Kemikalier/Kemikalier/Stoflister/02040000.htm>
- Miljøstyrelsen 2002: B-værdivejledningen. Oversigt over B-værdier. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 2. Miljøstyrelsen, København
- MOTOYOSHI K ET AL; COSMET TOILET 94 (AUG): 41 (1979)
- MSDS safety datasheet for toluidin red, Acros Organics BVBA 1996
National Technical Information service Vol OTS0571982
- NIOSH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. DHHS (NIOSH) Publication No. 97-140. Washington, D.C. U.S. Government Printing Office, 1997
- NIOSH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. DHHS (NIOSH) Publication No. 94-116. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, June 1994, p. 218
- NIOSH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards & Other Databases. U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Center for Disease Control & Prevention. DHHS (NIOSH) Publication No. 2001-145 (CD-ROM) August 2001
- OECD SIDS: SIDS initial assessment report for Bis(2-ethylhexyl)adipat, UNEP, 2000
- OECD SIDS: SIDS initial assessment report for Citral, UNEP, 2001
- O'Neil, M.J. (ed.). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 13th Edition, Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2001

Prager, J.C. Environmental Contaminant Reference Databook Volume 1. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1995, p. 11

PROSOLENKO NV; TR KHAR'K MED INST 124: 11 (1976)

Punktkilder 2003 - revideret udgave, Orientering fra Miljøstyrelsen nr.1, 2005

Riddick, J.A., W.B. Bunger, Sakano T.K. Techniques of Chemistry 4th ed., Volume II. Organic Solvents. New York, NY: John Wiley and Sons., 1985, p. 635

Sikkerhedsstyrelsen. Kommunikation med Ruth Severinsen, Sikkerhedsstyrelsen 2006

Snyder, R. (ed.). Ethyl Browning's Toxicity and Metabolism of Industrial Solvents. 2nd ed. Volume II: Nitrogen and Phosphorus Solvents. Amsterdam-New York-Oxford: Elsevier, 1990, p. 145

Technical guidance document on risk assessment, European commission, 2003

Toxicology & Carcinogenesis Studies of C.I. Pigment Red 3 in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Feed Studies). Technical Report Series No. 407 (1992) NIH Publication No. 92-3138 U.S. Department of Health and Human Services, National Toxicology Program, National Institute of Environmental Health Sciences, Research Triangle Park, NC 27709

U.S. Coast Guard, Department of Transportation. CHRIS - Hazardous Chemical Data. Volume II. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1984-5

US EPA; Estimation Program Interface (EPI) Suite. Ver.3.11. June 10, 2003. Available at <http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuitedl.htm> as of Jan 5, 2004

Verschueren, K. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 3th ed. Van Nostrand Reinhold New York, 1996

Verschueren, K. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Volumes 1-2. 4th ed. John Wiley & Sons. New York, NY. 2001, p. V1 212

Yalkowsky SH, Dannenfelser RM; The AQUASOL dATABASE of Aqueous Solubility. Fifth ed, Tucson, AZ: Univ Az, College of Pharmacy (1992)

Yayasinghe DS et al; Environ Sci. Technol 26:2275-81, 1992