

Indhold af organiske opløsningsmidler og phthalater i legetøj

Analytisk-kemisk kontrol af kemiske
stoffer og produkter

Faglig rapport fra DMU, nr. 217

SureshC.Rastogi
Inge M. Worsøe
Benny Køppen
Asger B. Hansen
Jørgen Avnskjold
Afdeling for Miljøkemi

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
December 1997 (Genoptryk Januar 1998)

Datablad

Titel:	Indhold af organiske opløsningsmidler og phthalater i legetøj	
Undertitel:	Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter	
Forfattere:	S.C. Rastogi, I.M. Worsøe, B. Køppen, A.B. Hansen, og J. Avnskjold	
Afdeling:	Afdeling for Miljøkemi	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 217	
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©	
URL:	http://www.dmu.dk	
Udgivelsestidspunkt:	December 1997	
Referee(s):	Lars Carlsen	
Layout:	S.C. Rastogi	
Tegninger:		
Bedes citeret:	Rastogi S.C., Worsøe I.M., Køppen B., Hansen A.B. & Avnskjold J. (1997): Indhold af organiske opløsningsmidler og phthalater i legetøj. Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter. Danmarks Miljøundersøgelser. 34 s. -Faglig rapport fra DMU, nr. 217.	
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.	
Abstract:	Indholdet af organiske opløsningsmidler og phthalater er undersøgt i 16 stk. legetøj. Delprøver fra legetøjet er analyseret ved gaskromatografi (GC), headspace GC og GC-massepektrometri. En af prøverne indeholdt 4,3% <i>t</i> -butanol. Væskedelen i en anden prøven indeholdt 23,5% propylenglycol. Indholdet af andre organiske opløsningsmidler i prøverne var $\leq 0,1\%$. To af prøverne indeholdt kulbrinteblending/oliefraktion: en prøve havde 0,25% C ₁₄ -C ₂₂ alkaner og den anden havde 3% af en smøre-oliefraktion bestående af >C ₃₀ mættede cykliske og forgrenede alkaner. Benzenindholdet i alle prøver var <5 ppm, som er den maksimalt tilladte koncentration i legetøj. Delprøver af tre af de undersøgte dukker indeholdt 20-27% diisononylphthalat eller diethylhexylphthalat. I væskedelen i en prøve blev der fundet 63% dimethylphthalat.	
Frie emneord:	Gaskromatografi (GC), headspace-GC, GC-massespektrometri, organiske opløsningsmidler, phthalater, legetøj	
Redaktionen afsluttet:	29 november 97	
ISBN:	87-7772-361-9	
ISSN:	0905-815X	
Tryk:	Risø, grafisk service	
Sideantal:	34	
Oplag:	100 eks. 100 eks. - anden oplag, januar 1998	
Pris:	kr. 40,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)	
Kobes i boghandelen eller hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Postboks 358 Frederiksborgvej 399 DK-4000 Roskilde Tlf.: 46 30 12 00 Fax: 46 30 11 14	Miljøbutikken Information og Bøger Læderstræde 1 1201 København K Tlf.: 33 37 92 92 Fax: 33 92 76 90

Indhold

Resumé 5

Summary 7

1 Indledning 9

2 Prøver 11

3 Analysemetoder 13

3.1 Identifikation og bestemmelse af organiske opløsningsmidler 13

3.2 Identifikation og bestemmelse af phthalater 15

3.3 Analyse af kulbrinteblandinger ($>C_8$) 16

4 Resultater og Konklusion 19

5 Referencer 31

Danmarks Miljøundersøgelser 33

Resumé

På anmodning af Miljøstyrelsen er 16 stk. legetøj undersøgt for dets indhold af organiske opløsningsmidler og phthalater. Delprøver fra legetøjet er analyseret ved gaskromatografi (GC), headspace GC og GC-massespektrometri. En af prøverne indeholdt 4,3% *tert*-butanol. Væskedelen i en anden prøve indeholdt 23,5% propylenglycol. Indholdet af andre organiske opløsningsmidler i prøverne var $\leq 0,1\%$. To af prøverne indeholdt kulbrinteblending/oliefraktion: en prøve havde 0,25% C₁₄-C₂₂ alkaner og den anden havde 3% af en smøre-oliefraktion bestående af >C₃₀ mættede cykliske og forgrenede alkaner. Benzenindholdet i alle prøver var <5 ppm, som er den maksimalt tilladte koncentration i legetøj.

Delprøver af de tre undersøgte dukker indeholdt 20-27% diisononylphthalat eller diethylhexylphthalat. I væskedelen i en prøve blev der fundet 63% dimethylphthalat.

Undersøgelsen er udført som bistandsopgave til Miljøstyrelsen.

Summary

On the request of the Danish Environmental Protection Agency, 16 toys were analysed for their contents of organic solvents and phthalates. The samples were analysed by gas chromatography (GC), headspace GC and GC-mass spectrometry. One of the samples contained 4.3% *tert*-butanol and the liquid part of a toy contained 23.5% propylene glycol. The contents of other organic solvents identified in the toys were $\leq 0.1\%$. A hydrocarbon mixture/petroleum fraction was present in two of the investigated samples: one contained 0,25% of a mixture of C₁₄-C₂₂ alkanes, and the other product contained 3% of a petroleum fraction (lubricating oil) composed of >C₃₀ saturated cyclic and branched chain hydrocarbons. The benzene content in all samples was <5 ppm, which is the maximum allowed concentration in toys according to legislation.

Subsamples of the three investigated dolls (head and arm made of soft plastic) were found to contain 20-27% diisononyl phthalat or diethylhexyl phthalat. The liquid in a toy contained 63% dimethyl phthalat.

The work is performed as technical support to the Danish Environmental Protection Agency.

1 Indledning

Legetøj fremstilles ved anvendelse af adskillige kemiske stoffer, -præparater og -materialer. Gennem leg eksponeres børn med kemikalier eller evt. rester af disse i legetøj. Ifølge Forbrugerstyrelsens bekendtgørelse om legetøj (1) hedder det: "legetøj må ikke bringes i omsætning, hvis det indebærer fare for sikkerheden eller sundheden for brugerne eller andre personer, når det anvendes til det beregnede formål eller på en måde, som børn må forventes at anvende det på". Der er således i bilag 2 til bekendtgørelsen opstillet en række sikkerhedskrav vedr. fysiske, mekaniske og kemiske egenskaber af legetøj, der markedsføres i Danmark. Til opfyldning af disse krav er der indtil videre udarbejdet syv officielle standarder (jfr. bilag 3 til bekendtgørelsen). Disse standarder omhandler dog kun en del af de mest almindeligt anvendte sundhedsfarlige stoffer i bestemte typer af legetøj. For eksempel er der ikke opstillet krav til indholdet af blødgørere, herunder phthalater i polyvinylchlorid, der bl.a. anvendes til dukker. Ligeledes er der nogen ikke krav til opløsningsmiddelindholdet i f.eks. modellervoks. I øjeblikket er en Europæisk arbejdsgruppe med deltagelse af bl.a. Miljøstyrelsen i gang med at formulere krav til regulering af organiske stoffer i legetøj. Miljø- og Energiministeriet har ansvar for kontrollen med kemiske egenskaber af legetøj, og kontrollen varetages af Miljøstyrelsens Kemikalieinspektionen.

Med henblik på at vurdere sikkerheden af legetøj på det danske marked rekvirerede Miljøstyrelsen hos Danmarks Miljøundersøgelser analyser af organiske opløsningsmidler og blødgørere, herunder phthalater, i udvalgte stykker legetøj. Herudover ønskede Miljøstyrelsen identifikation og bestemmelse af indholdsstofferne i bestemte stykker legetøj. Nærværende rapport omhandler kemiske analyser af de af Miljøstyrelsen udvalgte stykker legetøj.

Arbejdet er udført som bistandsopgave til Miljøstyrelsen.

2 Prøver

Identifikation og DMU-reg. nr. af de 16 stk. legetøj modtaget fra Miljøstyrelsens Kemikalieinspektionen fremgår af Tabel 1. De stoffer der er analyseret for fremgår også af Tabel 1. Afhængig af prøve- og analysetype er de relevante delprøver analyseret i nærværende undersøgelse. De undersøgte delprøver er beskrevet sammen med analyseresultaterne.

Tabel 1: Identifikation af de undersøgte produkter.

DMU-reg. nr.	MST-KI-nr.	Produkt beskrivelse	Analyseres for
7-0092	332	Trylletusch (7 tusch i forskellige farver + 1 hvid tryllepen)	Organiske opløsningsmidler
7-0093	335	Colour change pen (9 farvepenne i forskellige farver + 1 hvidpen)	Organiske opløsningsmidler
7-0094	340	Mit første mal efter nummer (7 små plastbøtter m. farve + pensel + 2 maleplader)	Organiske opløsningsmidler
7-0095	341	Blød dukke (hoved og ben i plastmateriale)	Indhold af blødgørere
7-0096	345	Kids Dough modellervoks (6 bøtter med farve, heraf 2 med neonfarver)	Organiske opløsningsmidler og blødgørere
7-0097	346	Slimdyr (grøn søstjerne)	Organiske opløsningsmidler og blødgørere
7-0098	347	Dukkesutteflaske	Identifikation af væsken
7-0099	348	Play Doh Magic Colour (rød- og blåfarve, plastdug, piratskib, skattekiste, sværd og kaptajn)	Organiske opløsningsmidler og blødgørere
7-0100	351	Megaslimy (gult indhold)	Organiske opløsningsmidler og blødgørere
7-0101	355	Baby Victoria dukke (plastdukke i kurv med sutte falske, hoved i blød plast)	Indhold af blødgørere
7-0102	356	Dukke Rosena (plastdukke, hoved i blød plast)	Indhold af blødgørere
7-0103	357	Magic Face (plast fyldt med hvidt pulver/mel)	Identifikation af fyldstof
7-0104	358	Lite Rope necklace (plastrør fyldt med fluorescerende væske)	Identifikation og koncentrationsbestemmelse af indholdsstoffer
7-0939	514	Puslebrikker (skumgummiplader i 9 forskellige farver)	Afdampning af organiske opløsningsmidler
7-0940	515	Boksehandsker + boksebold (hvid med røde striber og blå stjerner)	Indhold af nitrobenzen i ydremateriale og fyldstof
7-0941	462	Plastglas med klar væske mellem 2 plastlag	Identifikation af stoffer i væskedelen

3 Analysemetoder

Indholdet af organiske opløsningsmidler (methanol, ethanol, isopropanol, *n*-butanol, *t*-butanol, 1-methoxy-2-propanol, acetone, methylethylketon, methylisobutylketon, ethylacetat, *n*-butylacetat, ethylenglycol monomethylether, ethylenglycol monoethylether, *n*-hexan, *i*-octan, benzen, toluene, ethylbenzen, xylener, kulbrinteblandinger (>C₈), dichlormethan, 1,1,1-trichlorethan, trichlorethylen og phthalater (dimethylphthalat, diethylphthalat, dibutylphthalat, dipentylphthalat, diethylhexylphthalat, di-*n*-octylphthalat, di-*n*-nonylphthalat, diisononylphthalat, diisodecylphthalat og butylbenzylphthalat) i legetøj er undersøgt ved følgende teknikker: gaskromatografi (GC), statisk headspace-GC og GC-massespektrometri (MS). Afhængig af analyse- og prøvetype blev prøverne tilberedt på forskellige måde og analyseret ved forskellige teknikker (cf. 3.1-3.3). Bestemmelse af enkelte stoffer er udført enten ved extern standard metode eller ved standard additions metode.

I nogle prøver var det ikke muligt ved GC analyse at identificere alle signifikante GC-toppe. Disse prøver blev analyseret ved GC-MS for at identificere de ukendte stoffer. Stoffer, udover de ovennævnte, der er identificeret ved GC-MS analyse, er beskrevet sammen med analyseresultaterne for hver prøve. Herudover blev GC-MS screeningsanalyse også udført på de prøver, der skulle analyseres for "identifikation af indholdsstofferne".

3.1 Identifikation og bestemmelse af organiske opløsningsmidler ved GC and headspace-GC

Prøver som klare væsker og prøveekstrakter blev analyseret ved GC ved anvendelse af to GC-kolonner af forskellig polaritet som tidligere beskrevet (2): prøver/prøveekstrakter og opløsningsmiddelstandarder (0.1% i dimethylformamid) blev analyseret under betingelserne beskrevet i 3.1.1 og 3.1.2. Opløsningsmidlerne i en prøve identificeres ved sammenligning af relative retentionstider af GC-toppe af prøven med relative retentionstider

af GC-toppe af opløsningsmiddelstandarder analyseret under samme betingelser. Indholdet af de identificerede opløsningsmidler blev bestemt ved extern standard metode ved anvendelse af kalibreringskurver af respektive opløsningsmiddelstandarder.

Faste prøver blev analyseret ved headspace GC (3): afhængig af prøvetype og indholdsstoffer, afvejes 0,1-1,0 g prøve i 10 ml headspace glas, som derefter lukkes med en teflon belagt silicone septum. Headspace glas og septum opvarmes ved 150°C i 16 timer før brug. Prøverne i headspace glas behandles som beskrevet i 3.1.3 og 1 ml headspace gas analyseres ved GC (3.1.1). Præcis på samme måde analyseres en ny afvejning af hver prøve i separate headspace glas ved den anden GC metode (3.1.2). Sammen med prøverne analyseres 50 µl af 0.1% af opløsningsmiddelstandarder i dimethylformamid i et headspace glas. Opløsningsmidler i en prøve identificeres ved sammenligning af relative retentionstider af prøvens GC-toppe med relative retentionstider af opløsningsmiddelstandarder analyseret under samme betingelser. Indholdet af opløsningsmidlerne i en prøve bestemmes enten ved extern standard metode (koncentration $\leq 0.01\%$) eller ved standard additions metode (3).

3.1.1 GC med anvendelse af en polær kolonne

Apparatur:	Hewlett Packard (HP) gas chromatograph 5890A med split/splitless injektor og flammeionisations detektor, HP autosampler 7673A og HP Chemstation
GC-kolonne:	Supelcowax 10 fused silica kapillar kolonne 60 m x 0,32 mm (i.d.), d_f 0,25 µm
Temperaturprogram:	8 min ved 50°C, 2°C/min til 100°C, 0,5 min ved 100°C derefter 10°C /min til 220°C, 5 min ved 220°C
Bæregas:	He, total flow 100 ml/min, kolonne flow 1 ml/min
Injektor:	Split, 250°C, injektionsvolumen 1µl,
Detektor:	Flame ionization, 250°C, make-up gas N ₂ 35ml/min

3.1.2 GC med anvendelse af en upolær kolonne

Samme som i 3.1.1 undtagen følgende:

GC-kolonne: Chrompack fused silica kolonne CP-Sil-5CB,
50 m x 0,32 mm, d_f 1,2 μ m

Temperaturprogram: 3 min ved 40°C, 5°C/min til 250°C, 3 min ved 250°C

3.1.3 Headspace autosampler

Olie-bad temperatur: 80°C

Loop temperatur: 130°C

Loop volumen: 1 ml

Ækvilibreringstid: 3 timer

Injektionstid: 3 min

Bæregas: N₂, flow 20 ml/min

Til analyse for nitrobenzen var olie-bad temperatur 130°C og loop temperatur ændret til 150°C.

3.1.4 GC-MS screening til identifikation af indholdsstoffer

GC betingelser som i 3.1.1/3.1.2

MS

Apparatur: Finnigan INCOS 50

Interface: 300°C, direkte til ionkilde

Scan descriptor: m/z 28,5 - m/z 250,5 i 0,623 sekunder

Ionisering: 70 eV, electron impact ved 175°C

Bibliotek: National Bureau of Standards

3.2 Identifikation og bestemmelse af phthalater

Ca. 1 g prøve blev soxhlet ekstraheret i 100 ml dichlormethan ved 66°C i ca. 16 timer. 90 ml af ekstraktet blev opkoncentreret til 10 ml ved brug af en rotationsinddamper. Det uopkoncentrerede ekstrakt samt det opkoncentrerede ekstrakt blev analyseret ved GC (3.2.1). Phthalatstandarder opløst i dichlormethan (0,5% for diisononylphthalat og diisodecylphthalat, 0,1% for alle øvrige phthalater) analyseres ved GC under samme betingelser som prøverne. Identifikationen af phthalater udføres ved sammenligning af

retentionstider af prøvens GC-toppe sammen med retentionstider af GC-toppe af standardphthalater. Prøveekstrakter spikes med passende mængder af specifikke phthalater og analyseres igen ved GC (3.2.1) for at bekræfte identifikation af tilstedeværelse af disse stoffer i en prøve. Bestemmelse af indholdet af de identificerede phthalater blev udført ved ekstern standard metode med anvendelse af kalibreringskurver af respektive phthalat-standarder.

3.2.1 GC betingelser for phthalatanalyser

Apparatur:	Som i 3.1.1
GC-kolonne:	Chrompack fused silica kolonne CP-Sil-5CB, 50 m x 0.32 mm, d_f 0.12 μ m
Temperaturprogram:	Start temperatur 150°C, 5°C/min til 280°C, 5 min ved 280°C
Bæregas :	He, 55 ml/min, column head pressure 19,5 psi
Injektor:	Split, 300°C, injektionsvolumen 1 μ l
Detektor:	Flame ionization, 300°C, make-up gas N ₂ 30 ml/min

3.3 Analyse af kulbrinteblandinger (>C₈)

De i 3.2 fremstillede dichlormethan ekstrakter af prøverne 7-0095 og 7-0096 blev undersøgt for indholdet af kulbrinteblandinger (>C₈), idet GC-analyse af disse ved 3.2.1 viste mønstre af GC-toppe, der tydede på, at prøverne indeholdt en olie-fraktion/kulbrinteblending. Analyse af kulbrinteblandinger i disse to prøver blev udført ved Nordtest metoden (4): prøveekstrakter blev analyseret ved on-column GC (3.3.1). Prøve nr. 7-0095 blev også analyseret ved højtopløsende GC-MS (3.3.2) for at bekræfte at, prøven indeholdt en smøre-olie fraktion, dvs. typisk mættede cykliske og forgrenede hydrocarboner (>C₃₀). De identificerede kulbrinter i prøverne blev bestemt ved ekstern standard metode med anvendelse egnede alkanstandarder: C₁₄-C₂₂ alkaner blev kvantificeret som n-dodecan, og >C₃₀ alkaner blev kvantificeret som squalan.

3.3.1 GC analyse til identifikation og bestemmelse af olier/ kulbrinteblandinger

Apparatur:	Som i 3.1.1
GC-kolonne:	HP Ultra-1, 25 m x 0,20 mm (i.d.), coating - crossed linked methylsilicone, d_f 0,11 μ m
Temperaturprogram:	1 min ved 60°C, 6°C/min til 310°C, 17,33 min ved 310°C
Injektor:	Kold on-column, injektionsvolumen 1 μ l
Bæregas :	He, total flow 45 ml/min, column head pressure 16 psi
Detektor:	Flame ionization, 330°C

3.3.2 GC-MS til identifikation af olier/kulbrinteblandinger

GC betingelser som i 3.3.1 undtagen temperaturprogram som var følgende:
1 min ved 40°C, 6°C/min til 310°C, 15 min ved 310°C.

MS

Apparatur:	VG 70-250S dobbeltfokuserende massespektrometer (elektrostatisk-magnetisk sektor)
Resolution:	2000
Function:	SIR voltage, ionization mode EI+, 70 eV, accelerating voltage 8000 V
Scanning:	m/z 183.2112 og m/z 191.1800 for alifatiske kulbrinter/oliefraktion m/z 77.1070, 91.1340 og 105.1610 for aromatiske kulbrinter cycle time 330 ms, channel time 50 ms, I/ch time 10 ms

4 Resultater og Konklusioner

Indholdet af alle organiske opløsningsmidler (undtagen benzen, nitrobenzen og cyclohexanon) og phthalater er undersøgt ved en detektionsgrænse på ca. 10 ppm. Detektionsgrænsen for benzen, nitrobenzen og cyclohexanon er ca. 1 ppm. Afhængig af formodet farlighed (klassificering) af de identificerede stoffer er disse kvantificeret ved en bestemmelsesgrænse på henholdsvis 1, 10, 100, eller 1000 ppm (0.1%). Analysemetoder til bestemmelse af de undersøgte stoffer er kun valideret delvist, idet der ikke er taget højde for matrixeffekten for stoffer bestemt ved headspace GC med anvendelse af extern standard metode, og matrixeffekten ved ekstraktion af phthalater fra plastmateriale. Ved statisk headspace analyse bestemmes indholdet af flygtige stoffer baseret på deres ligevægtsforhold mellem matrix og gasfase (headspace); denne ligevægt er bl. a. afhængig af prøvematrix. I nærværende undersøgelse blev indholdet af organiske opløsningsmidler i faste prøver bestemt ved extern standard metode med anvendelse af standard opløsninger i dimethylformamid. Derfor forventes det, at de fundne mængder af flygtige stoffer i faste prøver er lavere end det reelle indhold. Validering af ekstraktionsmetoden af phthalater fra plastmateriale har ikke været mulig, da der ikke findes referencematerialer. Genfinding af phthalater tilsat ekstraktionsmediet sammen med plastmateriale er over 95% for alle undersøgte phthalater. Relativ standard afvigelse af bestemmelse af phthalater er under 10%. Analyse-resultater på de undersøgte prøver er beskrevet i Tabel 2.

To af de undersøgte prøver, 7-0092 og 7-0093, indeholdt benzen < 5 ppm, hvilket er den maksimalt tilladte koncentration i legetøj ifølge bekendtgørelse om begrænsning og anvendelse af visse farlige kemiske stoffer og produkter (6). Blandt ikke-regulerede organiske opløsningsmidler blev der fundet 4,3% *t*-butanol i prøve nr. 7-0104, og spormængder ($\leq 0,1\%$) af methanol, ethanol, isopropanol, *n*-proanol, isobutanol, *n*-butanol, acetone, 2-butanon, cyclohexanon, nitrobenzen, toluen og tetrachlorethylen i en række af de undersøgte prøver (Tabel 2). Prøve nr. 7-0941 indeholdt 23,5%

propylenglycol. Da der ikke blev identificeret andre organiske opløsningsmidler i denne prøve, kan det formodes det at væskedelen i prøven er en vandig opløsning af propylenglycol. Det fundne indhold af dipropylenglycol (<0.1%) i denne prøve er sandsynligvis en urenhed i den anvendte propylenglycol. Der blev fundet 22,4% diethylhexylphthalat i plastmaterialet til et dukke hoved (prøve nr. 7-0101), 26,5% diisononylphthalat og 0,12% diethylhexylphthalat i prøve nr. 7-0102 (dukkehoved) og 19,6% diisononylphthalat i prøve nr. 7-0095 (dukkearm; hovedet på denne dukke var lavet af bomuld/syntetisk stof). I medfør af CEN Standard EN 71-5 må disse phthalater ikke anvendes i ovenhærdende PVC-modellervoks (6), men indholdet i andet legetøj er ikke reguleret. Væskedelen af prøve nr. 7-0104 indeholder 63% dimethylphthalat og 0,16% dibutylphthalat. Det fundne indhold af dimethylphthalat (0,21%) i plastrør til væsken i denne prøve er sandsynligvis kontaminering fra væsken. En undersøgelse af flygtige stoffer i prøve nr. 7-0939 viste, at denne prøve også indeholdt diethylhexylphthalat. Indholdet af diethylhexylphthalat i denne prøve er ikke kvantificeret.

Substitueret furan og furanon, identificeret i prøve nr. 7-0939 og substitueret cyclohexenon identificeret i prøve nr. 7-0941, er muligvis duftstoffer anvendt ved fremstilling af disse produkter.

Mønstrene af GC-toppe (Figur 1 og 2) ved analyse af phthalater i prøverne 7-0096 og 7-0097 tydede på at disse sandsynligvis indeholdt en kulbrinteblending/oliefraktion. Dette blev bekræftet ved analyse af et dichlormethan ekstrakt af prøverne ved en alternativ GC-analysemetode (4), der normalt anvendes til identifikation af olier. Prøve nr. 7-0096 indeholder hovedsaglig C₁₄-C₂₂ n-alkaner (Figur 3). Totalindhold af C₁₄-C₂₂ kulbrinter udregnet som n-dodecan i denne prøve er 0,254%, heraf 0,103 % n-alkaner. Prøve 7-0097 indeholdt kulbrinter sandsynligvis >C₃₀ (Figur 4). Ved selektiv ion monitoring (SIM) GC-MS (m/z 183.2112, Figur 5) og m/z 191.1800, Figur 6) blev denne kulbrinteblending identificeret som en blanding af cykliske og forgrenede hydrocarboner (>C₃₀) dvs. en typisk smøre-olie fraktion. SIM (m/z 77.1070, m/z 91.1340 og m/z 105,1610) GC-MS bekræftede, at prøven ikke indeholdt aromatiske kulbrinter som benzen, toluen og xylener.

De kemiske analyser i nærværende undersøgelse viste, at det undersøgte legetøj er i overensstemmelse med krav til indholdet af benzen ifølge legetøjsbekendtgørelsen. Der er imidlertid fundet andre stoffer i legetøj, bl.a. phthalater og kulbrinteblandinger, som endnu ikke er reguleret. Analyseresultaterne opnået i nærværende undersøgelse vil blive anvendt til vurdering af farlighed af det undersøgte legetøj. Herudover kan resultaterne anvendes som baggrundsmateriale til vurdering i den kommende regulering af organiske stoffer i legetøj.

Tabel 2: Organiske opløsningsmidler, phthalater og andre identificerede stoffer i legetøj

DMU-reg.nr.	Undersøgt del	Undersøgt for	Indholdet % (W/W)
7-0092	Patron (orange)	Organiske opløsningsmidler	Methanol (0,103%), ethanol (<0,10%), benzen (<0,0005%), toluen (<0,10%), CFC11 (<0,01%), 1 uidentificeret GC- top
	Hætte og tut	Phthalater	Ingen
	Beholder	Phthalater	Ingen
7-0093	Patron (sort)	Organiske opløsningsmidler	Ethanol (<0,10%), 2-butanon (0,10%), benzen (<0,0005%), toluen (<0,10%), 3 uidentificerede GC-toppe
	Top	Phthalater	Ingen
	Hylster	Phthalater	Ingen
7-0094	Blå	Organiske opløsningsmidler Phthalater	Methanol (<0,01%), isopropanol (<0,10%), toluen (<0,10%) Ingen
7-0095	Dukkearm (arm og ben ens materiale)	Phthalater	Diisononylphthalat (19,57%)
7-0096	Neon + blå	Organiske opløsningsmidler Phthalater	Methanol (0,11%), ethanol (<0,10%), C ₁₄ -C ₂₂ hydrocarboner: total hydrocarboner (0,254%) heraf n-alkaner (0,103%) udregnet som n-dodecan Ingen
7-0097	Ens materiale	Organiske opløsningsmidler Phthalater	Smøreolie fraktion: indeholder primært cyklisk og forgrenede hydrocarboner (>C ₃₀), koncentration ca. 3% (udregnet som squalan) Ingen

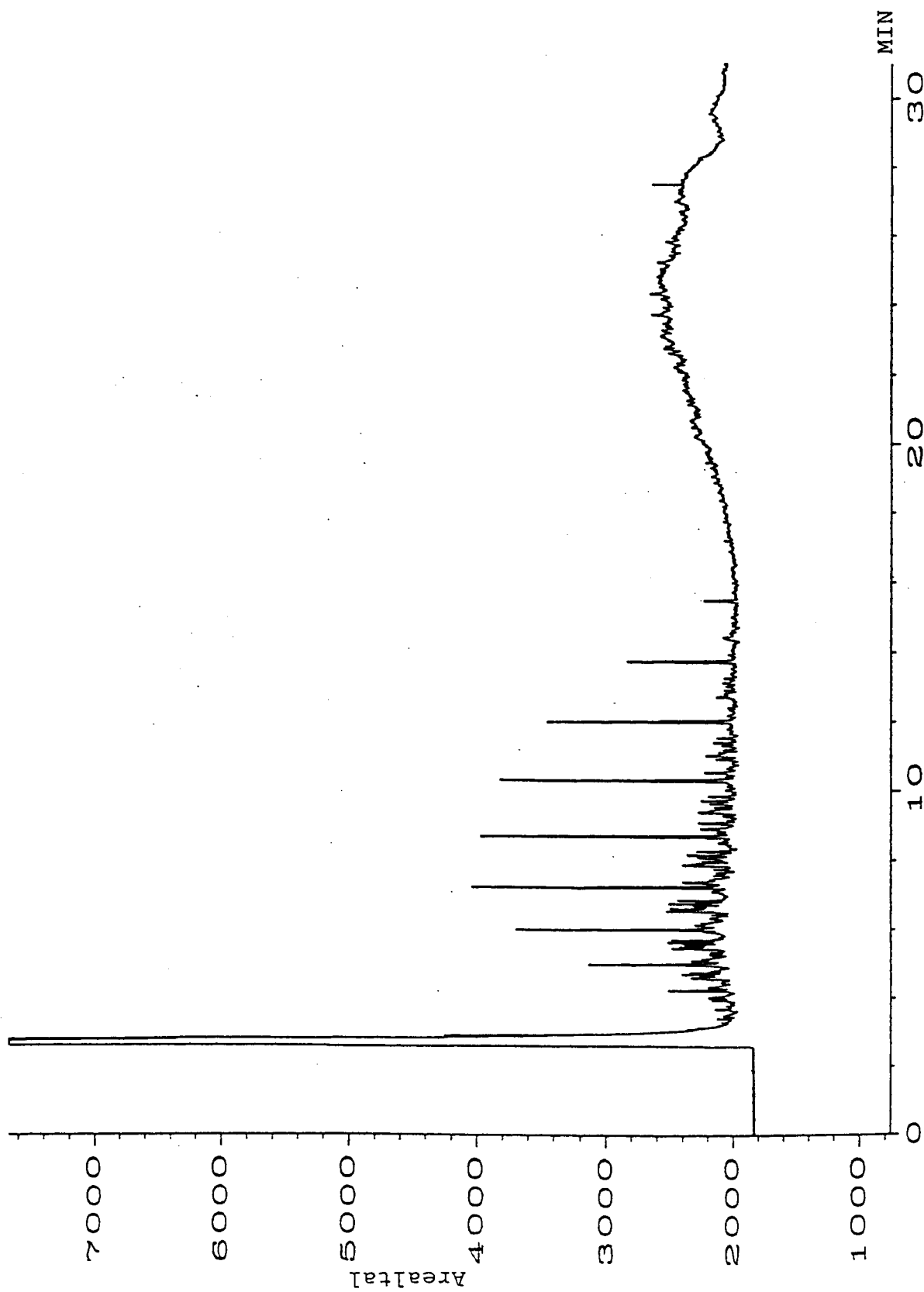
Tabel 2: Fortsat

DMU-reg.nr.	Undersøgt del	Undersøgt for	Indholdet % (W/W)
7-0098	Indholdsvæske	Organiske opløsningsmidler	Methanol (0,049%), ethanol (<0,10%), <i>n</i> -butanol (<0,01%), 1 uidentificeret GC-top
7-0099	Farve/voks (rød) Plastdug Fast plastfigur Farve (rød)	Organiske opløsningsmidler Phthalater Phthalater Phthalater	Methanol (<0,01%), flere små uidentificerede GC-toppe Ingen Ingen Ingen
7-0100	Ens materiale	Organiske opløsningsmidler Phthalater	Methanol (<0,01%), <i>n</i> -propanol (<0,1%), flere små uidentificerede GC-toppe Ingen
7-0101	Dukkehoved Sutteflaske	Phthalater Phthalater	Diethylhexylphthalat (22,4%) Ingen
7-0102	Dukkehoved Dukkeben	Phthalater Phthalater	Diisononylphthalat (26,5%), diethylhexylphthalat (0,12%) Ingen
7-0103	Indholdsstof	Stoffer opløselige i methanol, n-hexan og dichlormethan	Ingen
7-0104	Indholdsvæske Plastrør	Organiske opløsningsmidler Phthalater Organiske opløsningsmidler Phthalater	<i>t</i> -butanol (4,36%), butylbenzoat (kun kvalitativ analyse) Dimethylphthalat (63,15%), dibutylphthalat (0,16%) Ingen Dimethylphthalat (0,21%, evt. kontaminering fra indholdsvæske)

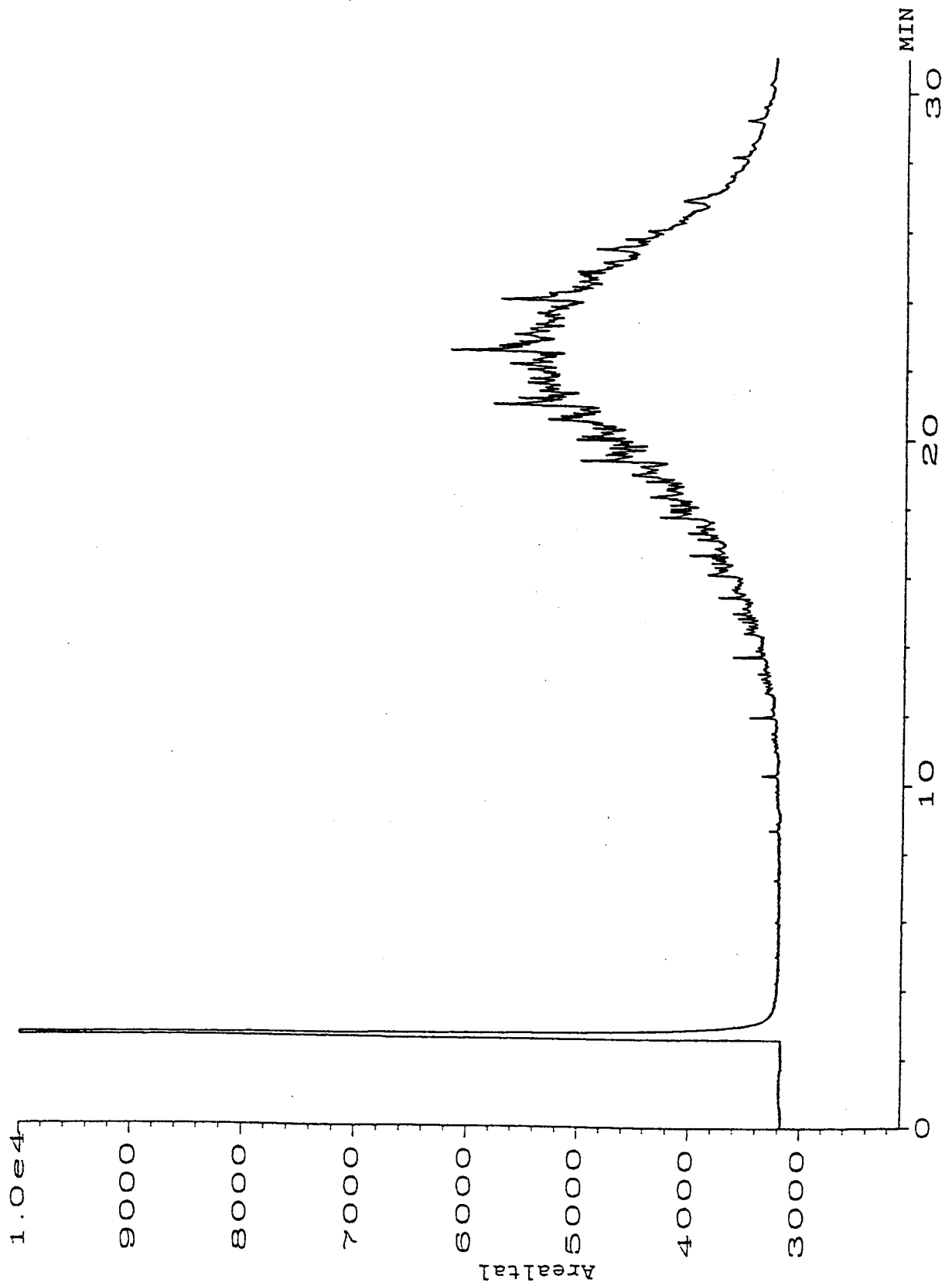
Tabel 2: Fortsat.

DMU-reg.nr.	Undersøgt del	Undersøgt for	Indholdet % (W/W)
7-0939	Puslebrik (blå og grøn)	Flygtige stoffer	Organiske opløsningsmidler: Ethanol (<0,01%), acetone (<0,1%) Andre stoffer (kun kvalitativ analyse): Dihydro-5,5-dimethyl-2(3H)-furanone, tetrahydro-2,2,5,5-tetramethyl-furan, Diethylhexylphthalat og (evt.) 4-morpholinoethanol
7-0940	Boksehandske-plast Hnadske-indmad Boksebold-plast Bold-indmad	Organiske opløsningsmidler Organiske opløsningsmidler Organiske opløsningsmidler Organiske opløsningsmidler	Nitrobenzen (0,0004%), cyclohexanon (0,0013%), ethanol (<0,001%), acetone (<0,001%), tetrachlorethylen (<0,001%) De samme stoffer som i handske-plast, men i mindre mængde Nitrobenzen (0,0005%), cyclohexanon (0,0013%), ethanol (<0,001%), acetone (<0,001%) De samme stoffer som i bold-plast, men i mindre mængde
7-0941	Indholdsvæske	Organiske opløsningsmidler	Propylenglycol (23.5 %, evt. vandig opløsning, idet der ikke kunne detekteres andre opløsningsmidler), dipropylenglycol (<0,10%), methanol (<0,001%), isobutanol (<0,001%), 1-hydroxy-2-propanon og 3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one

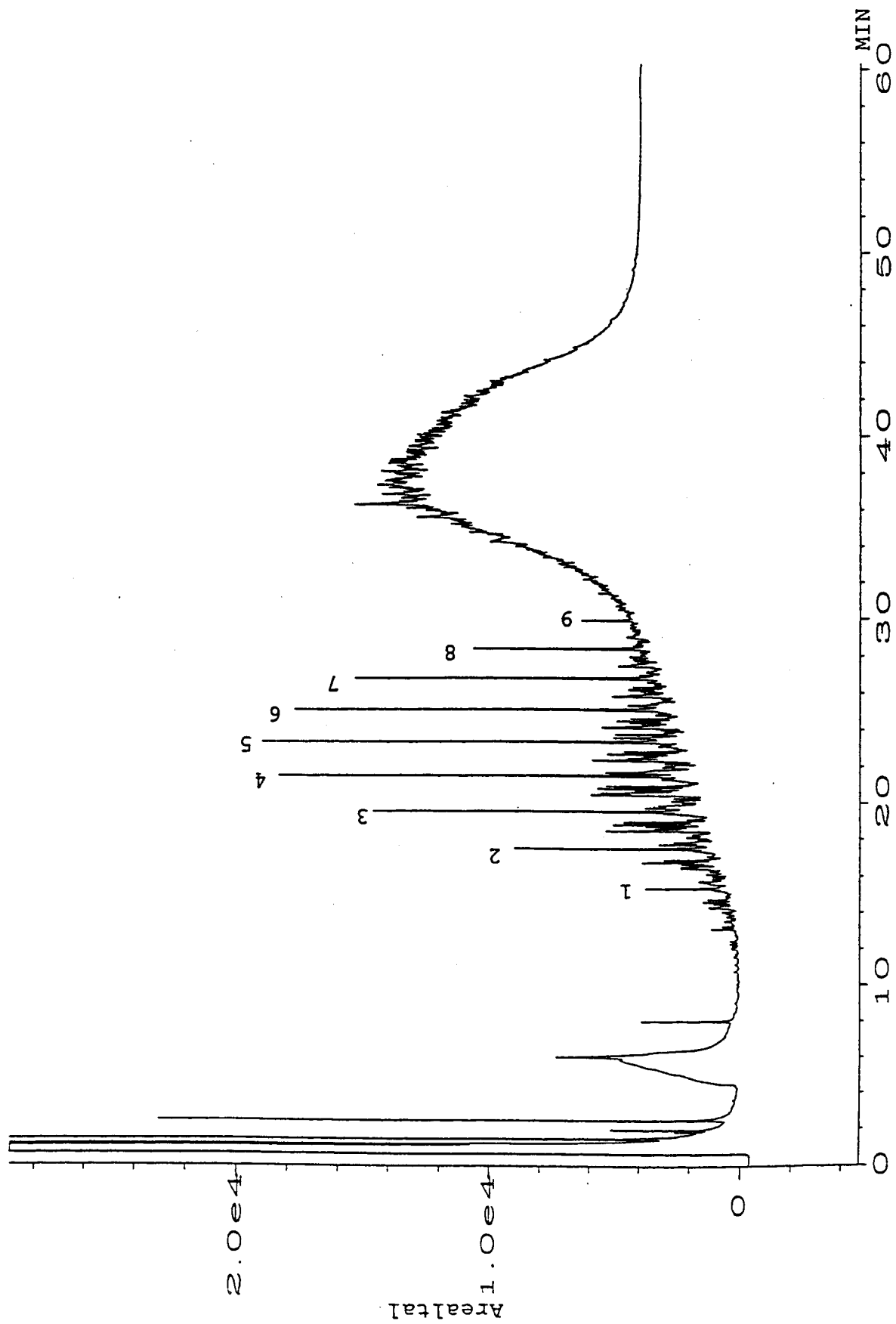
Figur 1: GC-analyse (3.2.1) af dichlormethan ekstrakt af prøve nr. 7-0096. Mønsteret af GC-toppe tyder på, at prøven indeholder en oliefraktion/kulbrinteblending.



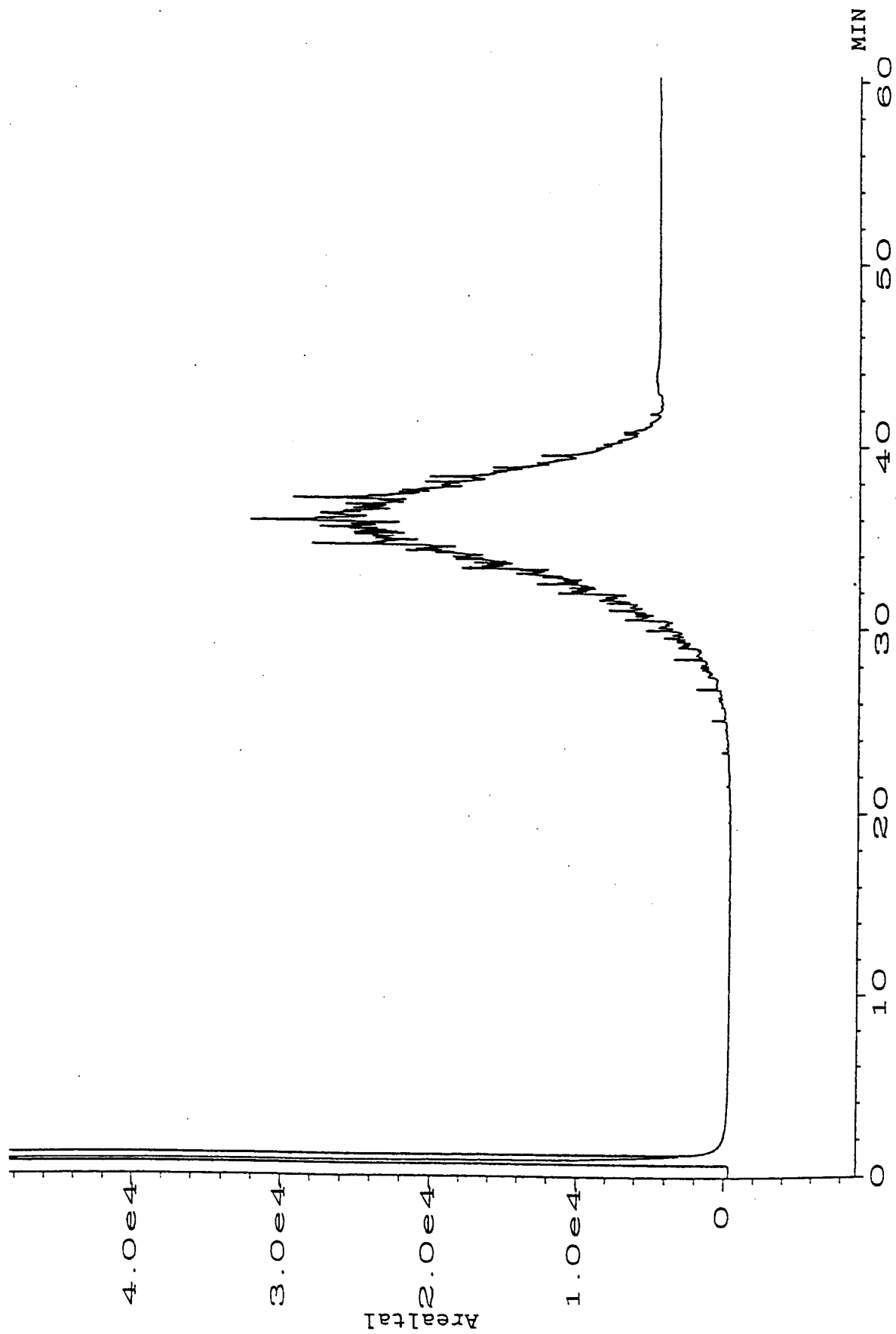
Figur 2: GC-analyse (3.2.1) af dichlormethan ekstrakt af prøve nr. 7-0097. Mønsteret af GC-toppe tyder på, at prøven indeholder en oliefraktion/kulbrinteblending.



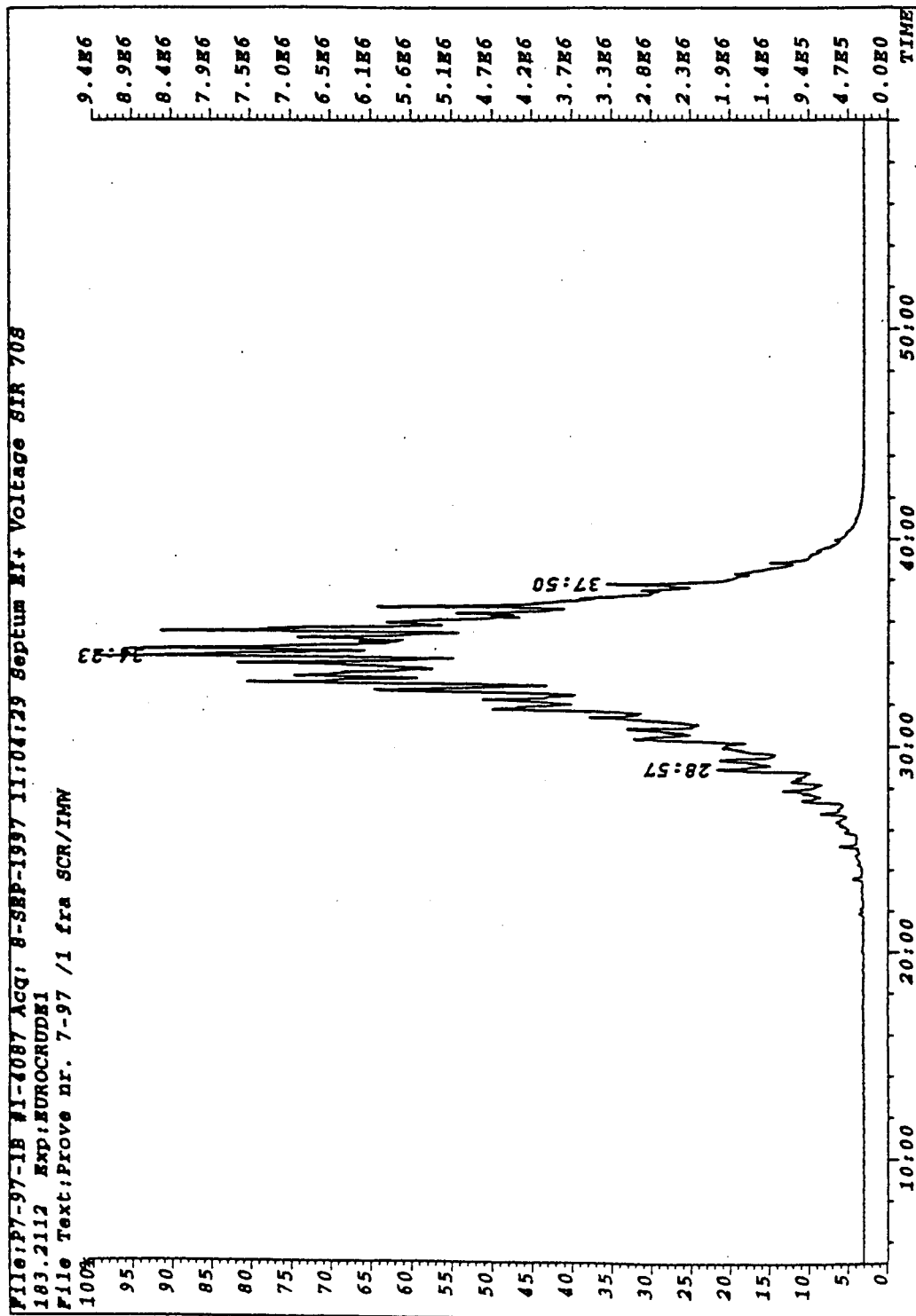
Figur 3: GC-analyse (3.3.1) af dichlormethan ekstrakt af prøve nr. 7-0096. Mønsteret af GC-toppe bekræfter indhold af en kulbrinteblending i prøven. GC-toppe 1-9 er C₁₄-C₂₂ n-alkaner.



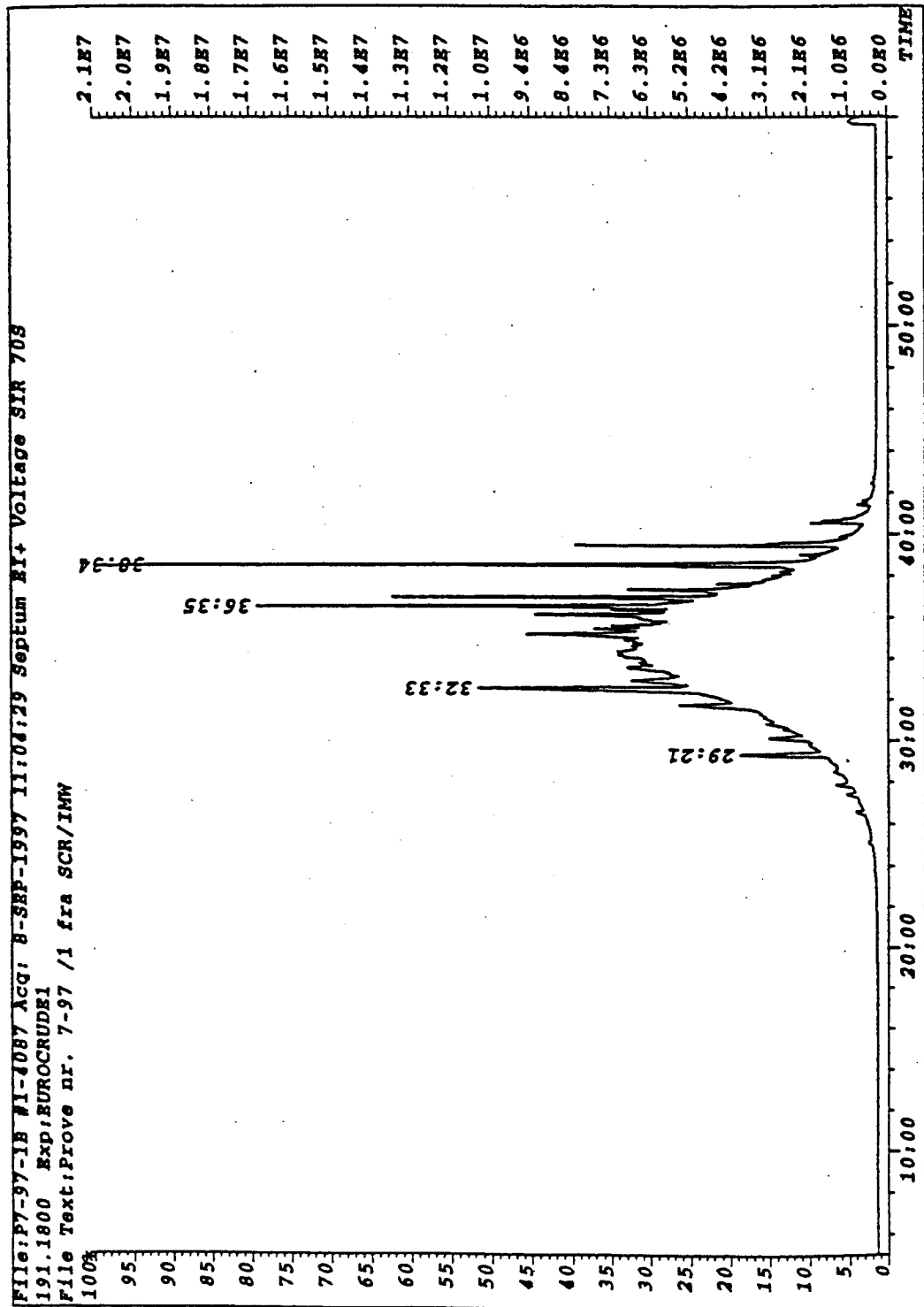
Figur 4: GC-analyse (3.3.1) af dichlormethan ekstrakt af prøve nr. 7-0097. Mønsteret af GC-toppe bekræfter, at prøven indeholder en oliefraktion.



Figur 5: GC-MS analyse (3.3.2) af dichlormethan ekstrakt af prøve nr. 7-0097, SIM ved m/z 183.2112. Mønsteret af GC-toppe er typisk for en oliefraktion.



Figur 6 : GC-MS analyse (3.3.2) af dichlormethan ekstrakt af prøve nr. 7-0097, SIM ved m/z 191.1800. Mønsteret af GC-toppe er typisk for en smøreolie.



5 Referencer

1. Forbrugersydelsens bekendtgørelse nr. 329 af 23. maj 1995: Bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøj og produkter, som på grund af deres ydre fremtræden kan forveksles med levnedsmidler.
2. Rastogi S.C. (1993) Gas chromatographic analysis of organic solvent mixtures on capillary columns of different polarity. *Chromatographia* 37: 211-214.
3. Rastogi S.C (1992) Headspace analysis of chlorinated organic solvents in aerosol cans by gas chromatography. *Chromatographia* 33: 117-121.
4. NT CHEM 001, 2nd ed. (1991) Oil spill identification. Nordtest, Esbo, Finland.
5. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 1004 af 14. december 1995 om begrænsning og anvendelse af visse farlige kemiske stoffer og produkter til specielt angivene formål.
6. EN-71: 1993. Safety of toys - Part 5: Chemical toys (sets) other than experimental kits.

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljø- og Energiministeriet. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning indenfor natur og miljø.

Henvendelser kan rettes til:

URL: <http://www.dmu.dk>

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

*Direktion og Sekretariat
Forsknings- og Udviklingssektion
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi
Afd. for Miljøkemi
Afd. for Systemanalyse*

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejsløvej 25
Postboks 413
8600 Silkeborg
Tlf.: 89 20 14 00
Fax: 89 20 14 14

*Afd. for Sø- og Fjordøkologi
Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Vandløbsøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 12, Kalø
8410 Rønde
Tlf.: 89 20 17 00
Fax: 89 20 15 14

*Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Tagensvej 135, 4
2200 København N
Tlf.: 35 82 14 15
Fax: 35 82 14 20

Afd. for Arktisk Miljø

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, temarapporter, samt årsberetninger. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

1996

- Nr. 174: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Målemetoder og modelberegninger. Af Ellermann, T. et al. 56 s., 70,00 kr.
- Nr. 175: Landovervågningsoplande. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Grant, R. et al. 150 s., 125,00 kr.
- Nr. 176: Ferske vandområder. Søer. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Jensen, J.P. et al. 96 s., 125,00 kr.
- Nr. 177: Ferske vandområder. Vandløb og kilder. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Windolf, J. (red.). 228 s., 125,00 kr.
- Nr. 178: Sediment and Phosphorus. Erosion and Delivery, Transport and Fate of Sediments and Sedimentassociated Nutrients in Watersheds. Proceedings from an International Workshop in Silkeborg, Denmark, 9-12 October 1995. Af Kronvang, B. et al. 150 pp., 100,00 DKK.
- Nr. 179: Marine områder. Danske fjorde - status over miljøtilstand, årsagssammenhænge og udvikling. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Kaas, H. et al. 205 s., 150,00 kr.
- Nr. 180: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 1995. By Kemp, K. et al. 55 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 181: Dansk Fauna Indeks. Test og modifikationer. Af Friberg, N. et al. 56 s., 50,00 kr.

1997

- Nr. 182: Livsbetingelserne for den vilde flora og fauna på braklagte arealer - En litteraturudredning. Af Mogensen, B. et al. 165 pp., 125,00 DKK.
- Nr. 183: Identification of Organic Colourants in Cosmetics by HPLC-Photodiode Array Detection. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Rastogi, S.C. et al. 233 pp., 80,00 DDK.
- Nr. 184: Forekomst af egern *Sciurus vulgaris* i skove under 20 ha. Et eksempel på fragmentering af landskabet i Århus Amt. Af Asferg, T. et al. 35 s., 45,00 kr.
- Nr. 185: Transport af suspenderet stof og fosfor i den nedre del af Skjern Å-systemet. Af Svendsen, L.M. et al. 88 s., 100,00 kr.
- Nr. 186: Analyse af miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand og slam. Intensivt måleprogram for miljøfremmede stoffer og hygiejnisk kvalitet i kommunalt spildevand. Af Vikelsøe, J., Nielsen, B. & Johansen, E. 61 s., 45,00 kr.
- Nr. 187: Vandfugle i relation til menneskelig aktivitet i Vadehavet 1980-1995. Med en vurdering af reservatbestemmelser. Af Laursen, K. & Salvig, J. 71 s., 55,00 kr.
- Nr. 188: Generation of Input Parameters for OSPM Calculations. Sensitivity Analysis of a Method Based on a Questionnaire. By Vignati, E. et al. 52 pp., 65,00 DKK.
- Nr. 189: Vandføringsevne i danske vandløb 1976-1995. Af Iversen, H.L. & Ovesen, N.B. 55 s., 50,00 kr.
- Nr. 190: Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment. Af Calsen, L. et al. 82 pp., 45,00 kr.
- Nr. 191: Benzin i blodet. Kvalitativ del. ALTRANS. Af Jensen, M. 130 s., 100,00 kr.
- Nr. 192: Miljøbelastningen ved godstransport med lastbil og skib. Et projekt om Hovedstadsregionen. Af Nedergaard, K.D. & Maskell, P. 126 s., 100,00 kr.
- Nr. 193: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1996. Af Johansen, P., Riget, F. & Asmund, G. 96 s., 100,00 kr.
- Nr. 194: Control of Pesticides 1996. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Køppen, B. 26 pp., 40,00 DKK.
- Nr. 195: Modelling the Atmospheric Nitrogen Deposition to Løgstør Bredning. Model Results for the Periods April 17 to 30 and August 7 to 19 1995. By Runge, E. et al. 49 pp., 65,00 DKK.
- Nr. 196: Kontrol af indholdet af benzen og benzo(a)pyren i kul- og olieafledte stoffer. Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter. Af Rastogi, S.C. & Jensen, G.H. 23 s., 40,00 kr.
- Nr. 197: Standardised Traffic Inputs for the Operational Street Pollution Model (OSPM). Af Jensen, S.S. 53 pp., 65,00 DKK.
- Nr. 198: Reduktion af CO₂-udslip gennem differentierede bilafgifter. Af Christensen, L. 56 s., 100,00 kr.
- Nr. 200: Benzin i blodet. Kvantitativ del. ALTRANS. Af Jensen, M. 139 s., 100,00 kr.
- Nr. 201: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 1996/97 i Danmark. Af Clausager, I. 43 s., 35,00 kr.
- Nr. 202: Miljøundersøgelser ved Mestersvig 1996. Af Asmund, G., Riget, F. & Johansen, P. 30 s., 50,00 kr.
- Nr. 203: Rådyr, mus og selvforyngelse af bøg ved naturnær skovdrift. Af Olesen, C.R., Andersen, A.H. & Hansen, T.S. 60 s., 80,00 kr.
- Nr. 204: Spring Migration Strategies and Stopover Ecology of Pink-Footed Geese. Results of Field Work in Norway 1996. By Madsen, J. et al. 29 pp., 45,00 DKK.