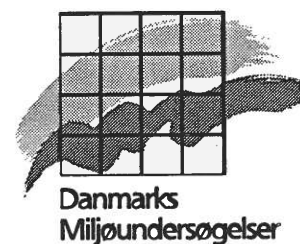


BIBLIOTEKET
Danmarks Miljøundersøgelser
Kalø, Grenåvej 12, 8410 Rønde

Miljøministeriet



Analytisk-kemisk kontrol af
kemiske stoffer og produkter

Migration af metaller fra legetøj: Vand- og oliefarver

Faglig rapport fra DMU, nr. 118

S.C. Rastogi
Gunnar Pritzl
Gitte Hellerup Jensen
Afdeling for Miljøkemi

Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Oktober 1994

Datablad

Titel:	Migration af metaller fra legetøj: Vand- og oliefarver.
Undertitel:	Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter.
Forfattere: Afdelingsnavn:	Suresh Chandra Rastogi, Gunnar Pritzl og Gitte Hellerup Jensen Afdeling for Miljøkemi
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU, nr. 118
Udgiver:	Miljøministeriet Danmarks Miljøundersøgelser
Udgivelsesår:	1994
Laboratoriemålinger:	G.H. Jensen, G. Pritzl, T.K. Thorsen og A.K. Jensen
ETB:	S.C. Rastogi og M. Pedersen-Ulrich
Bedes citeres:	Rastogi S.C., Pritzl G. og Jensen G.H. (1994): Migration af metaller fra legetøj: Vand- og oliefarver. Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter. Danmarks Miljøundersøgelser. Faglig rapport fra DMU, nr. 118, 36 s. Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Emneord:	Legetøj, vand- og oliefarver, migration af metaller, bekendtgørelse, dansk standard
ISBN:	87-7772-175-6
ISSN:	0905-815x
Oplag:	100 eks.
Sideantal:	36
Pris:	40 kr., (incl. moms, excl. forsendelse)
Købes hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Afdeling for Miljøkemi Frederiksborgvej 399 Postboks 358 4000 Roskilde Tlf. 46 30 12 00 Fax. 46 30 11 14

Indhold

Resumé 5

1 Indledning 7

2 Prøver 9

3 Analysemetode 13

3.1 Apparatur 13

3.2 Reagenser og metal-standarder 13

3.3 Andre materialer 14

3.4 Prøvetilberedelser 14

3.5 Analyse 15

4 Resultater 17

5 Diskussion 33

6 Referencer 35

Danmarks Miljøundersøgelser 36

Resumé

Ifølge Industriministeriets bekendtgørelse nr. 125 af 6. marts 1991 om sikkerhedskrav til legetøj forestås kontrol af kemiske egen-skaber af legetøj og produkter af Miljøministeriet. Analytisk-kemisk kontrol af migration af Sb, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb og Se fra vand- og oliefarver er udført for at kontrollere om Industrimi-nisteriets bestemmelser om biotilgængeligheden af disse grund-stoffer overholdes.

De af Miljøstyrelsens udtagne 44 produkter af olie- og vandfarver er undersøgt m.h.t. migration af Sb, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb og Se i overensstemmelse med den officielle metode DS/EN 71-3. I alt er undersøgt 86 produkt-prøver således at alle produkter kombi-neret med 10 prøver af de almindeligste kulører var med i under-søgelsen.

Der blev fundet migration af flere metaller fra mange af prøverne. Der er ikke taget stilling til om den samlede biotilgængelighed af de undersøgte metaller i produkterne er sundhedsbetænkeligt. Da der kun er målt migration af metaller under specifikke betingel-ser, er det ikke muligt at evaluere belastningen af miljøet ved an-vendelsen af olie- og vandfarver.

Det blev påvist at alle produkter, undtagen et produkt (Prøve nr. 4-00218), overholdt sikkerhedskravene vedr. biotilgængeligheden af de undersøgte metaller. Migrationen af Pb fra Prøve nr. 4-00218 sort var 437 mg/kg svarende til ca. 5 x den tilladte grænseværdi af bly-migration (90 mg/kg). Dette produkt overholder således ikke Industriministeriets bestemmelser.

Arbejdet er udført som bistandsopgave til Miljøstyrelsen.

1 Indledning

Antimon (Sb), arsen (As), barium (Ba), bly (Pb) cadmium (Cd), chrom (Cr), kviksølv (Hg) og selen (Se) er blandt de mange metaller, der er blevet påvist at være sundhedsskadelige og miljøfarlige (1 - 11). For at beskytte forbrugere mod sundhedsskadelige virkninger er anvendelse og indhold af ovennævnte metaller i forbrugerprodukter og i levnedsmidler reguleret både nationalt og internationalt. Exponering med små doser af giftige metaller, f. eks. Pb, kan hæmme normale udvikling af børn (12).

Legetøj kan indeholde metalholdige pigmenter. En af de mange risici børn har for metalexponering er gennem leg, når de sutter på eller i værste tilfælde spiser legetøj som indeholder giftige metaller. For at beskytte børn mod giftige stoffer er bl.a. indholdet af ovennævnte metaller i legetøj reguleret i Danmark, i medfør af Industriministeriets bekendtgørelse nr. 125 af 6. marts 1991 om sikkerhedskrav til legetøj og produkter (13). Således må biotilgængeligheden som følge af anvendelsen af legetøj og produkter pr. dag ikke overstige: 0,2 µg Sb, 0,1 µg As, 25,0 µg Ba, 0,6 µg Cd, 0,3 µg Cr, 0,7 µg Pb, 0,5 µg Hg og 5,0 µg Se. Disse værdier er fastsat ud fra en arbejdshypotese om, at der indtages 8 mg legetøjsmateriale pr.dag. For ikke at overstige den maksimalt tilladelige biotilgængelighed er der stillet krav om, at migrationen af de nævnte metaller fra legetøj og dele af legetøj skal ligge inden for de grænser, der er anført i tabel 1, ved prøvning i overensstemmelse med DS/EN 71-3 (14). Ved migration forstås den mængde af et stof, der kan ekstraheres under fysiologiske betingelser: ekstraktion med tilnærmet mavesyre, 0,07 M saltsyre. I medfør af Industriministeriets bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøj (13) forestås kemisk kontrol af legetøj af Miljøministeriet.

Vand- og oliefarver samt fingermaling er nogle af de hyppigt anvendte legetøjsprodukter af børn. I nærværende undersøgelse er olie- og vandfarver på det danske marked analyseret for migration af Sb, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, og Se for at kontrollere om disse overholder krav i ovennævnte bekendtgørelse.

Arbejdet er udført som bistandsopgave til Miljøstyrelsen.

Tabel 1: Grænseværdier for migration af metaller fra af legetøjsmaterialet.

Legetøjsmateriale*	Maks. migration af metaller fra legetøjsmateriale* i mg/kg							
	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
Alle materialer* undtagen modellervoks og fingermaling	60	25	500	75	60	90	60	500
Modellervoks og fingermaling	60	25	250	50	25	90	25	500

* Legetøjsmaterialer nævnte under punkt 2 i DS/EN 71-3 (14).

2 Prøver

I perioden september 1993 - maj 1994 udtog Miljøstyrelsen 44 produkter af vand- og oliefarver, dels fra det danske detail marked og dels fra danske importører/producenter af disse produkter. Af disse produkter var 21 oliefarve-produkter, 21 vandfarve-produkter, og 2 af produkterne bestod af både olie- og vandfarver. To af produkterne, et oliefarve-produkt og et vandfarve-produkt, var neonfarver. Seks af de udtagne vandfarve-produkter var finger-malinger. De udtagne produkter er importeret fra eller produceret i følgende lande: Kina, Taiwan, Japan, U.S.A., England, Tyskland, Frankrig, Italien, Sverige og Danmark. DMU-reg.nr. og identifikation af de udtagne produkter fremgår af tabel 2. Mærkning/anprisning på de udtagne prøver er også beskrevet i tabel 2.

Som det fremgår af tabel 2, indeholder størstedelen af de udtagne produkter produkt-prøver i flere kulører. I alt var der over 500 prøver. For at begrænse analysearbejdet er analyser af migration af Cr, As, Se, Cd, Sb, Ba, Hg og Pb udført på alle produkter, men ikke på alle prøver. Udvalg af produkt-prøver til analyse er foretaget tilfældigt, således at alle produkter er repræsenteret ved analysen, og mindst 10 prøver af hver af de følgende almindelige kulører - hvid, rød, blå, grøn og gul - er analyseret ved nærværende undersøgelse. I alt er der analyseret 86 prøver af 11 forskellige kulører (tabel 3). De analyserede produkt-prøver (tabel 3) er identificeret både ved DMU-reg.nr. og kulør. Af de undersøgte prøver er 46 oliefarver og 40 vandfarver.

Tabel 2: Identifikation af de analyserede prøver.

DMU-reg.nr.	Prøve betegnelse	Mærkning/anprisning	Dansk Producent/Importør
4-00190	Plastic Crayons, 24 farver	CE, non-toxic, for børn over 4 år	BS Legetøj Engros A/S
4-00191	Feido Crayons 64 Wax, No. 8864, 64 farver	Non-toxic	Karl Nielsens Boghandel
4-00192	Penol Vaxkritor Vahaliitua, 8 farver	-	Magasin du Nord
4-00193	Top Color, kunststoffarver, 12 farver	CE	Top-Toys A/S
4-00203	Junior Puckar, Vandfarvelade, 6 farver	-	Fredensborg Indkøbscentral
4-00204	ARA Pastels á l'huile, fedtfarver, 12 farver	-	Fredensborg Indkøbscentral
4-00205	Sense Färglåda, vandfarvelade, 12 farver	CE, ufarlig, giftfri	Fredensborg Indkøbscentral
4-00206	Sakura Cray-Pas 12, No. 51500, oliefarver, 12 farver	CE, CP(ASTM-D4236)	Fredensborg Indkøbscentral
4-00207	Bo-Fim Boreado Kunststofmalestifte, 24 farver	CE	Fredensborg Indkøbscentral
4-00208	Palmer Fluorescent Poster Paint, 2 x 8 farver	Non-toxic, Water-reducible	Fredensborg Indkøbscentral
4-00209	Sense 12 Olie Pastelfarver, 12 farver	CE, ufarlig, giftfri	Fredensborg Indkøbscentral
4-00210	Kosak farvekridt, kunstnerkridt kunststoffarver, 9 farver	Ufarlig, ikke afsmittende	Fredensborg Indkøbscentral
4-00211	Prima Color, Pebeo-dækfarve, blå, maling	Opfylder norm EN 71-3	Fredensborg Indkøbscentral
4-00212	Prima Color, Pebeo, gul, maling	CE, ikke egnet for børn under 3 år	Fredensborg Indkøbscentral
4-00213	Maquette Poster paint, Pebeo, 9 tuber	CE	Fredensborg Indkøbscentral
4-00214	Conte Plastidecor, kunststoffarver, 12 farver	-	Fredensborg Indkøbscentral
4-00215	Page Colours Mini paintbox, vandfarvelade, 8 farver	CE, ikke egnet for børn under 3 år	Fredensborg Indkøbscentral
4-00216	Morocolor CMP, vandfarvelade, 12 farver	CE, ikke egnet for børn under 3 år	Fredensborg Indkøbscentral
4-00217	Sakura Cray-Pas Standard, N0. EP-12, olie farver, 12 farver	Conforms to ASTM-D4236	Fredensborg Indkøbscentral
4-00218	Flying Eagle Crayons, kunststof- farver, 16 farver	-	Mogens Holm Stutteriet
4-00219	Write On Panda 64 Wax Crayons, 64 farver	CE, ikke egnet for børn under 3 år	Fredensborg Indkøbscentral

Tabel 2: Fortsat.

DMU-reg.nr.	Prøve betegnelse	Mærkning/anprisning	Dansk Producent/Importør
4-00220	Finger Farver, fingermaling, 6 farver	CE, ikke egnet for børn under 3 år	Top-Toys A/S
4-00221	Top Color, vandfarvelade, 12 farver	CE, ikke egnet for børn under 3 år	Top-Toys A/S
4-00222	Licolette, vandfarvelade, 12 farver	CE	BR Legetøj
4-00223	DanPen, vandfarvelade + kunststoffarver, 8 + 8 farver	CE	Dansk Supermarked Indkøb A/S
4-00224	DanPen, vandfarvelade, 12 farver	CE	Dansk Supermarked Indkøb A/S
4-00225	Basket vandfarver, vandfarvelade, 12 farver	CE, ikke egnet for børn under 3 år	VN Legetøj APS
4-00226	Basket 6 tykkefarver, kunststoffarver, 6 farver	CE, ikke egnet for børn under 3 år	VN Legetøj APS
4-00227	Jumbo 12 Oliekridt, 12 farver	CE, ikke egnet for børn under 3 år	K. E. Matthiasen A/S
4-00228	Morocolor, neon kunststoffarver, 12 farver	CE	Bilka
4-00229	Morocolor, vandfarvelade, 12 farver	CE	Bilka
4-00230	Blandede Kina farver, kunststof- farver, (6+12+4+2 farver)	Non-toxic	Bilka
4-00231	Cosmo Panda Gege & Onon Kids Smock, vandfarvelade, kunststoffarver, forklæde m.m., 6 + 6 farver	Safe and non-toxic, ikke egnet for børn under 3 år	OBS
4-00232	Colouring Kit, kunststoffarver, 4 farver	-	OBS
4-00233	Colouring Kit, vandfarvelade, 6 farver	-	OBS
4-00234	Funclub, kunststoffarver, 5 farver	-	OBS
4-00235	Funny Shape Water Colour, vandfarvelade, 6 farver	Non-toxic	OBS
4-00236	Micky's World Tour, 8 Wax crayons, 8 farver	CE	OBS
4-00237	Herlitz Farvelade, vandfarvelade, 12 farver + dæk hvid	CE	OBS
4-00239	Clevines 12 Vand Farver, vandfarvelade	CE	Consumex
4-00240	Clevines 16 Olie Pasteller	CE	Consumex
4-00317	Biocolor GmbH, finger maling, gul	CE	Fredensborg Indkøbscentral
4-00318	Tactil Color Special, finger maling, Coblat Blue	CE	Fredensborg Indkøbscentral
4-00319	Penol Finger Farver, 4 farver	CE	Fredensborg Indkøbscentral

Tabel 3: Kulører af de analyserede prøver.

Kulør	Antal prøver analyseret	Produkt: DMU - reg. nr. (4-00...)
Rød	11	191, 192, 214, 215, 220, 223, 227, 231, 234, 237, 239
Blå	15	190, 209, 211, 221, 222, 224, 226, 228, 230, 232, 233, 236, 239, 318, 319
Gul	14	193, 203, 212, 216, 217, 218, 223, 225, 227, 229, 232, 235, 237, 317
Grøn	13	190, 205, 208, 210, 216, 225, 226, 227, 230, 233, 234, 235, 319
Hvid	10	191, 204, 205, 206, 214, 215, 219, 220, 224, 227
Sort	5	203, 204, 213, 218, 240
Brun	4	192, 210, 217, 222
Lilla	4	193, 207, 219, 221
Pink	4	206, 208, 229, 240
Grå	1	207
Orange	4	209, 213, 228, 236

3 Analysemetoder

Migration af Sb, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg og Se fra vand- og oliefarver er undersøgt ved den officielle metode DS/EN 71-3 (14). De vigtigste detaljer af den anvendte metode er beskrevet i 3.1 -3.5.

3.1 Apparatur

Normalt laboratorie udstyr og

- Vandbad med termostat (20°C - 80°C) og omrystningsindsats.
- Komplet udstyr til soxhlet ekstraktion, kapacitet 40 ml. soxhlet-hylstre: 22 x 80 mm, 603 ekstraktionshülsen fra Schleicher & Schuell.
- pH meter
- Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS): ELAN 5000 fra Perkin Elmer-SCIEX med ELAN software til dataindsamling og en Gilson 212 autosampler tilsluttet Gilson 312 peristaltiskpumpe til prøveinjektion.

3.2 Reagenser og metal-standarder

Alle reagenser er af analysekvalitet med mindre andet er specificeret.

- Millipore vand, Super-Q
- Saltsyre, Suprapur: 0,07 M, 1,5 M, 2 M og 0.1% (v/v), fortyndede med Millipore vand.
- Metalfri dichlormethan: 1 l dichlormethan omrystes med 200 ml 1,5 M saltsyre. Vandig fase fjernes.
- Metalstandarder: 1000 ppm stamopløsninger (PE Pure Atomic Spectroscopy Standards) af Sb, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb og Se fra Perkin Elmer.

Kalibreringsstandarder: Stamopløsninger af metallerne blev fortyndet med 0.1% saltsyre for at opnå de i tabel 4 angivne koncentrationer. Kalibreringsstandardernes koncentrationer er udvalgt således, at grænseværdier for metallerne, under de givende forsøgsbetingelser, er beliggende midt i intervallet.

Tabel 4. Metal koncentrationen i kalibreringsstandarderne.

Metal	Metal koncentration i ppm						
	0,10	-	0,25	-	0,50	-	1,00
Sb	0,10	-	0,25	-	0,50	-	1,00
As	0,04	-	0,10	-	0,20	-	0,40
Ba	0,80	-	2,00	-	4,00	-	8,00
Cd	0,12	-	0,30	-	0,60	-	1,20
Cr	0,10	-	0,25	-	0,50	-	1,00
Hg	0,10	-	0,25	-	0,50	-	1,00
Pb	0,16	-	0,40	-	0,80	-	1,60
Se	0,80	-	2,00	-	4,00	-	8,00

3.3 Andre materialer

- 50 ml HO-polyethylen flasker med skruelåg fra Kartell.
- 15 ml HO-polyethylen centrifugerør og prøverør.
- 0,45 µ polykarbonat membranfilter fra Machery Nagel.

Alle glas og plastvarer blev specieltrenset før brug:

- a) Skylles 3 gange med Millipore vand,
- b) lægges i 24 timer i opvaskemiddel bestående af 10 g Na-EDTA (Titriplex III, Merck 8418) og 50 ml Deconex 11 universal (Borer Chemie AG, Switzerland) pr. liter, i Milliporevand
- c) skylles 3 gange med Millipore vand,
- d) lægges 24 time i salpetersyre (7 ml konc. salpetersyre fortyndes til 1 l med Millipore vand)
- e) skylles 3 gange med Millipore vand og tørres i ovn.

3.4 Prøvetilberedelser

3.4.1 Oliefarver/kunststoffarver

Prøven knuses mellem to stykker vejepapir. Ca. 200 mg af den knuste prøve afvejes nøjagtigt ($\pm 0,0001g$) i et soxhlethylster som tillukkes med vat. Prøven soxhlet ekstraheres derefter med 70 ml dichlormethan (3.2) ved 54°C i 2 timer. Dichlormethan afdampes ved at soxhlethylstret med prøve anbringes i et stinkskab natten over ved stue temperatur. Vatproppen fjernes og den del af soxhlethylstret, der ikke indeholder prøve, klippes væk. Den ekstraherede prøve, sammen med den tilhørende del af soxhlethylstret, overføres i en polyethylen flaske (3.3). Der tilsættes 10 ml 0,07 M saltsyre og omrystes 1 min. til prøven opløses eller der opnås en homogen suspension. pH af opløsningen/suspensionen måles (pH af opløsningen/suspensionen skal være <1.5).

Om nødvendigt indstilles pH til $< 1,5$ ved anvendelse af 2 M saltsyre. Flasken tillukkes med polyethylen skruelåg, sættes i et vandbad og omrystes i 1 time ved $37 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Herefter henstår prøven ved 37°C , uden omrystning. Efter 1 time overføres indholdet i flasken til plast centrifugerør (3.3) og centrifugeres ved $600 \times g$ i 2 min. Supernatanten filtreres gennem en $0,45 \mu$ membranfilter. Filtratet samles i 15 ml HO-polyethylen prøveglas. Der tilberedes endvidere en prøve-blind med hver batch.

3.4.2 Vandfarver og fingermaling

Ca. 200 mg prøve afvejes nøjagtigt i en polyethylen flaske (3.3). Der tilsættes 10 ml af 0,07 M saltsyre, omrystes, pH indstilles til $< 1,5$ og derefter fortsættes som i 3.4.1.

3.5 Analyse

Blind, kalibreringsstandarder og prøve ekstrakter analyseres for Sb, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg og Se ved ICP-MS under anvendelse af argonplasma ved 8000°C . Instrumentparametre iøvrigt som vist i tabel 5.

Prøver og blind blev analyserede i følgende rækkefølge: kalibreringsblind - 4 kalibreringsstandarder - prøve blind - 5 prøver. I tilfælde af koncentrationen af en af de undersøgte metaller var uden for det lineære område af dennes kalibreringskurve, blev prøveekstrakten fortyndet og blev analyseret igen. Alle prøveekstrakter, blind og standarder blev analyseret inden 24 timer efter fremstilling. 10 prøver blev analyseret 2 gange. Da der ikke var nogen signifikant forskelle i dobbelt bestemmelserne, blev de resterende prøver kun analyseret en gang. En prøve (Prøve nr. 4-00218 *sort*) som viste migration af Pb langt over grænseværdien blev analyseret 3 gange.

Indsamling af data og udregning af metalkoncentrationerne blev udført ved anvendelse af ELAN software.

Tabel 5. Instrument parametre ved ICP-MS analyser (Parameter Entry Report)

File name: Legmi-c7
 Discription: Migration-Legetøj - int.st. = Rh

Sweeps/Reading: 3
 Readings/Replicate: 1
 Number of Replicates: 3
 Points Across Peak: 1
 Resolution: Normal
 Scanning Mode: Peak Hop
 Baseline Time (ms): 0
 Transfer Frequency: Replicate
 Polarity: +

Element	Mass	Times (ms):	
		Replicate	Dwell
Cr	53	1800	600
As	75	5400	1800
Se	82	3600	1200
Rh	103	1800	600
Cd	114	3600	1200
Sb	121	3600	1200
Ba	138	1800	600
Hg	202	5400	1800
Pb	208	1800	600

Elements Equations:

Cr 53 = Cr 53
 As 75 = As 75 - 3.08 x Se 77 + 2.54 x Se 82
 Se 82 = Se 82 - 1.001 x Kr 83
 Rh 103 = Rh 103
 Cd 114 = Cd 114 - 0.02747 x Sn 118
 Sb 121 = Sb 121
 Ba 138 = Ba 138 - 0.000.8908 x La 139 - 0.002825 x Ce 140
 Hg 202 = Hg 202
 Pb 208 = Pb 208

Manuel Settings:

Plasma Flow: 15.75 L/min RF Power: 1030 Watts
 Nebulizer Flow: 0.85 L/min CEM Voltage: 4.9 kV
 Auxiliary Flow: 0.91 L/min Sample Uptake: 1 mL/min

4 Resultater

Undersøgelse af migration af Sb, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Pb og Se fra 86 prøver af 44 produkter af vand- og oliefarver er udført ved den officielle metode DS/EN 71-3 (14). Betingelserne for metal-migration fra prøverne er de samme som beskrevet i den officielle metode. Bestemmelse af metallerne er udført ved ICP-MS teknik, hvorved alle de ovennævnte metaller kunne bestemmes samtidigt. Ved denne analysemetode bliver den forstøvede prøve indsprøjtet i et argon plasma ved 8000°C, hvorved prøvens indhold af forskellige stoffer bliver omdannet til atomer (grundstoffer) og successivt ioniseret, hvorefter disse bliver sorteret efter atommasse og talt.

Indeværende analyser blev udført i selektiv ion monitorering (SIM) mode, hvor instrumentet kun tæller de udvalgte grundstoffers hovedisotop masse. Herved opnås en betydelig følsomhed, men til gengæld ofte dårligere præcision og dermed forbundne højere detektionsgrænse. De undersøgte metaller, undtagen Cr og Se, er målt ved deres naturlig forekommende hovedisotoper (tabel 5). På grund af interferenser på hovedisotoperne for Cr (m/z 52) og Se (m/z 80) blev der målt på henholdsvis ⁵³Cr isotopen (10%) og ⁸²Se isotopen (9%).

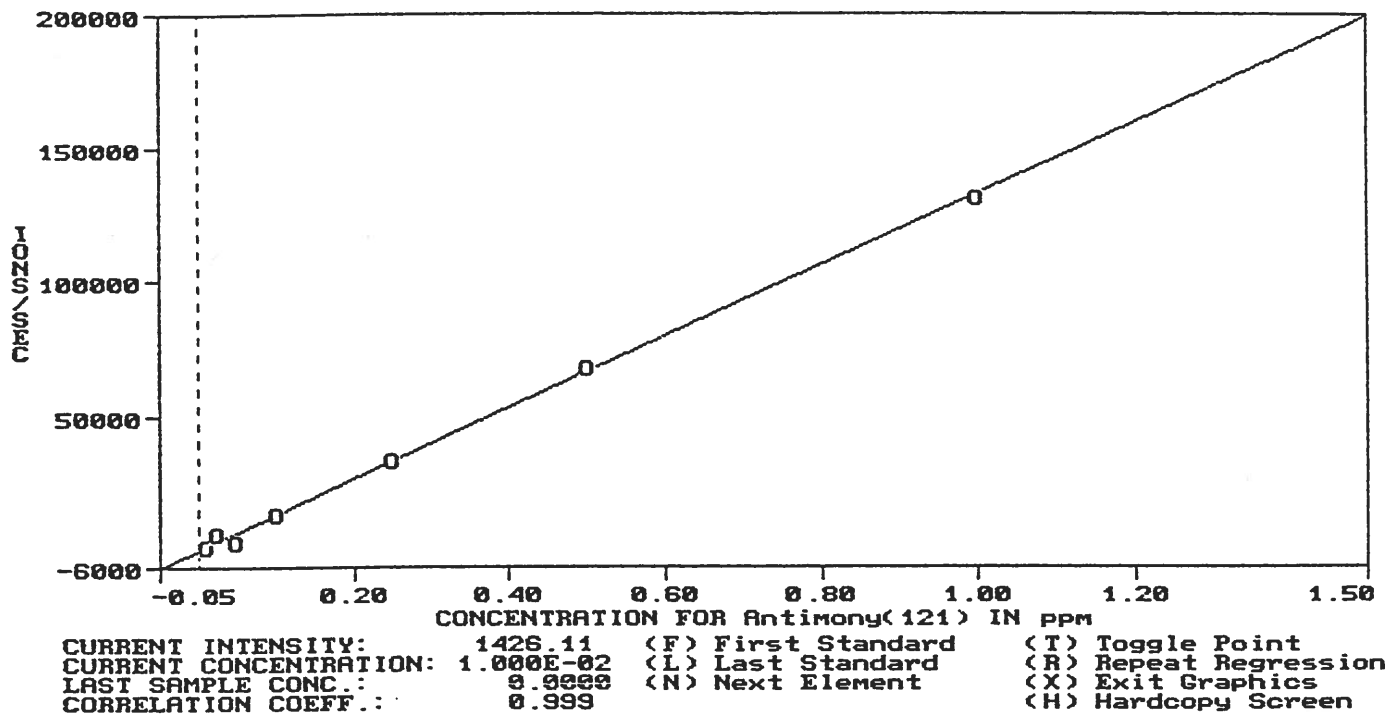
Kalibreringskurverne for alle de undersøgte metaller, undtagen Ba, var lineære ($r^2 > 0,999$) i de valgte koncentrationsområder (figurer 1-8). Kalibreringskurven for Ba var kun lineær til ca. 3 ppm. Prøveekstrakter med relativt højt indhold af Ba blev derfor analyseret efter fortynding. Den relative standardafvigelse på de målte metalkoncentrationer, for alle de undersøgte metaller under de foreskrevne betingelser, var 1-11%. Detektionsgrænserne for de nævnte elementer blev bestemt ved analyse af udvalgte fortyndede prøver, og beregnet som 3 gange spredningen på middelstøjniveauet, ved analyse af enkelte metaller. Detektionsgrænser for de undersøgte metaller ved indeværende metode var, Sb: 0,005 ppb, As: 0,01 ppb, Ba: 0,008 ppb, Cd: 0,01 ppb, Cr: 0,08 ppb, Hg: 0,09 ppb, Pb: 0,009 ppb og Se: 0,10 ppb. Alle detektionsgrænser ligger således under 10% af de tilladte koncentrationer i de analyserede prøvetyper.

Migrationen af Sb, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg og Se fra de undersøgte prøver, fordelt på farvetype, er beskrevet i tabellerne 6-12. En oversigt over migration af metaller fra de undersøgte prøver fremgår af tabellerne 13a og 13b. Der blev påvist Sb-migration (0,17 - 0,49 ppm) fra 18,6% af de undersøgte prøver, As-migration (0,01 - 3,75 ppm) fra 53,5% af de undersøgte prøver, Ba-migration (0,21 - 540,50 ppm) fra 40,7% af de undersøgte prøver, Cd-migration (0,03 - 0,42 ppm) fra 10,5% af de undersøgte prøver, Hg-migration (0,17 - 5,99 ppm) fra 66,3% af de undersøgte prøver, Pb-migration (0,03 - 436,84 ppm) fra 53,5% af de undersøgte prøver og Se-migration (0,02 og 0,75 ppm) fra kun 2,3% (n=2) af de undersøgte prøver.

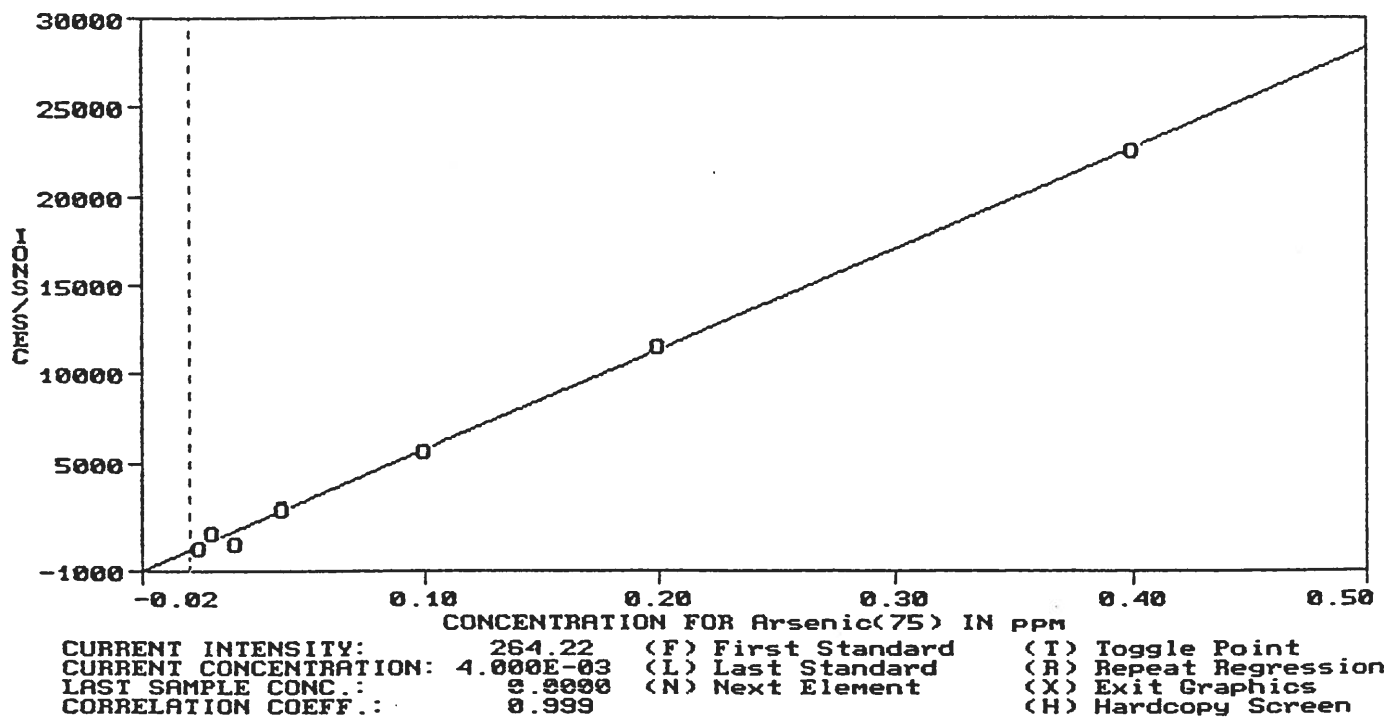
Migrationen af de undersøgte metaller, undtagen Cr og Se, var fordelt på både vandfarver og oliefarver. Kun oliefarver viste Cr- og Se-migration. Ingen af de undersøgte røde, blå, gule, grønne eller hvide farver viste migration af Se, og ingen af de undersøgte hvide farver viste migration af Cd og Cr. 33-90% af de undersøgte røde, blå, gule, grønne og hvid farver viste migration af As/Ba/Hg/Pb. Derimod blev der kun fundet migrationen Sb, Cd, Cr og Se fra 0-20% af de undersøgte røde, blå, gule, grønne og hvide farver. Statistisk fordeling af migrationen af metaller fra de andre prøver er ikke beregnet, idet disse kun repræsenterer 1-5 prøver af følgende farver: sort, brune, lilla, pink, grå og orange.

Alle de undersøgte prøver overholdt grænseværdier for migration af Sb, As, Ba, Cd, Cr, Hg og Se. Migration af Ba fra en af de undersøgte prøver (Prøve nr. 4-00191 *hvid*, Ba-migration 540 ppm) var over den tilladte grænseværdi på 500 ppm (mg/kg). Men med den tilladte standard afvigelse på metoden opfylder prøven alligevel kravet til Ba-migration. Alle undersøgte prøver undtagen Prøve nr. 4-00218 *sort* opfylder krav til Pb-migration med grænseværdi på 90 ppm. Pb-migration fra prøve 4-00218 *sort* var 437 ppm svarende til ca. 5x grænseværdi. En anden kulør af samme prøve, prøve nr. 4-00218 *gul* viste kun ca. 5 ppm Pb-migration.

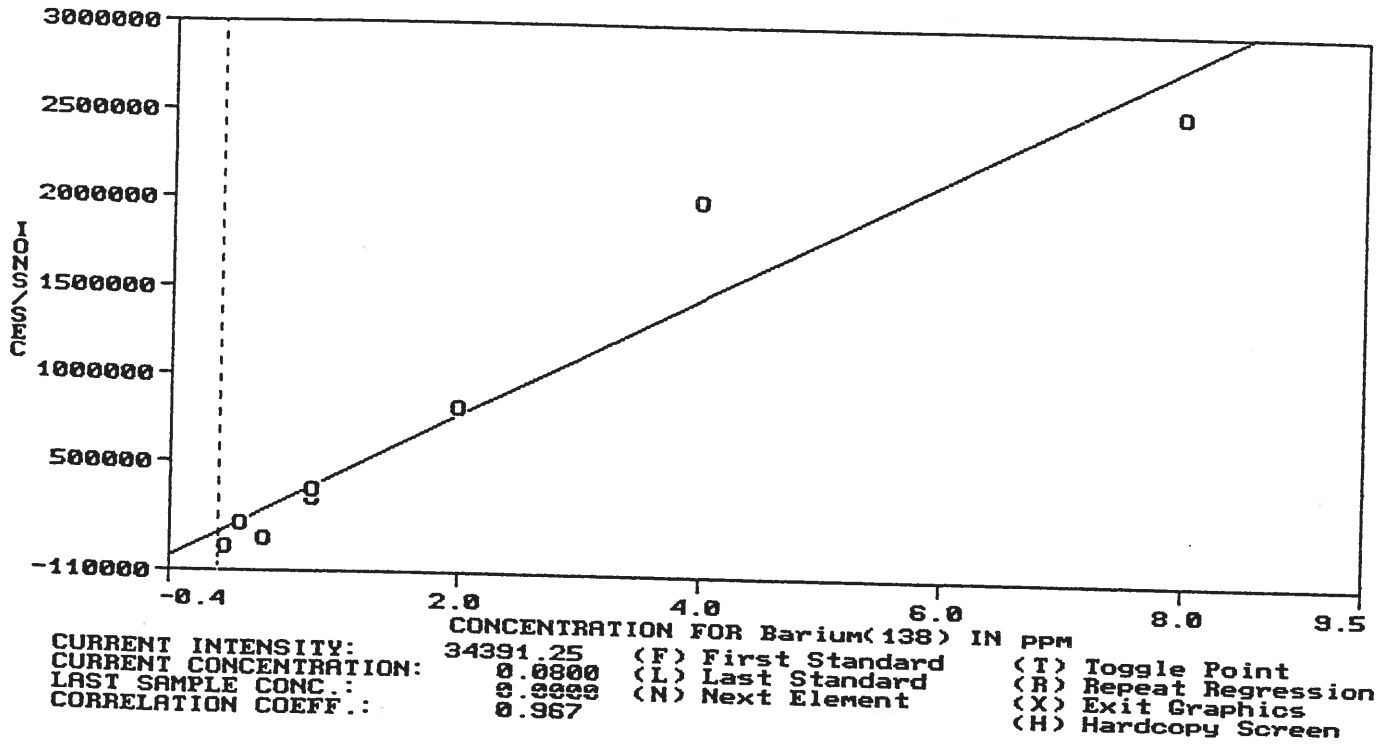
Figur 1. Kalibreringskurve af Sb



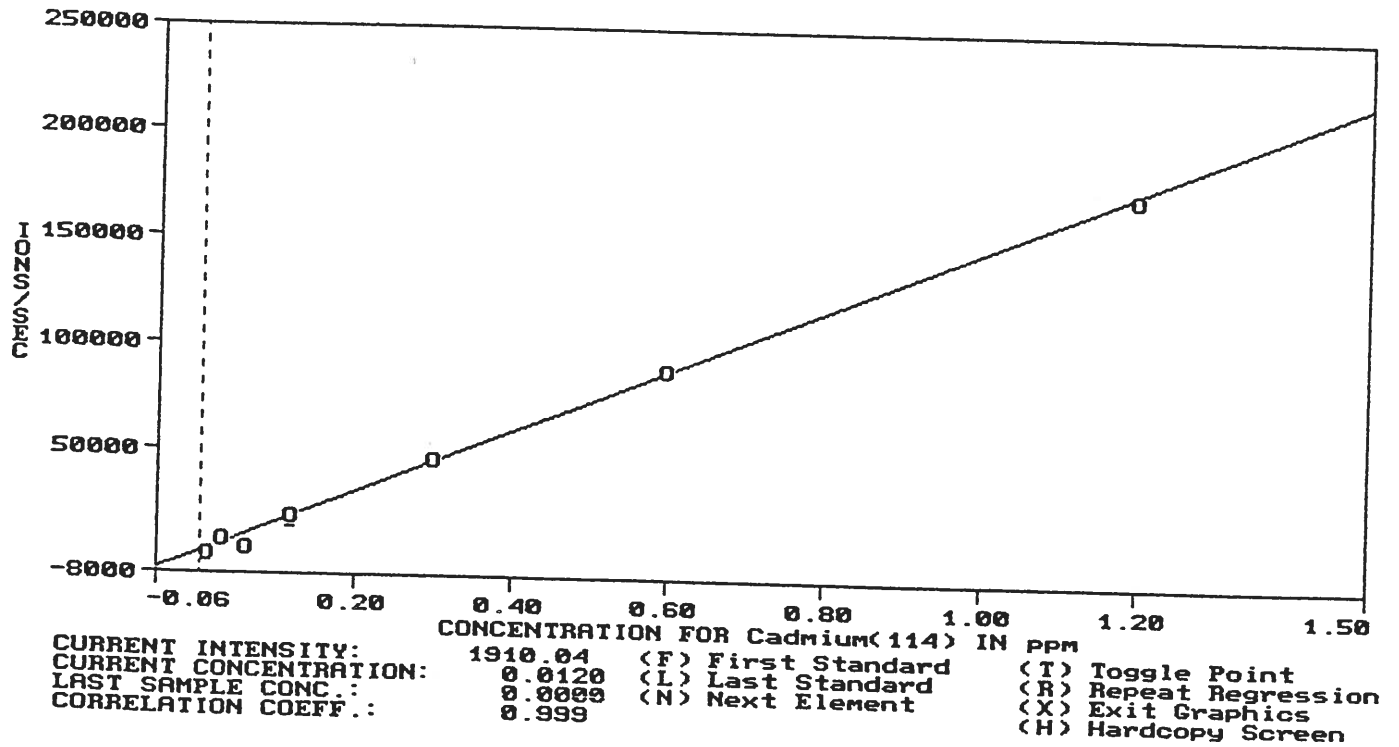
Figur 2. Kalibreringskurve af As



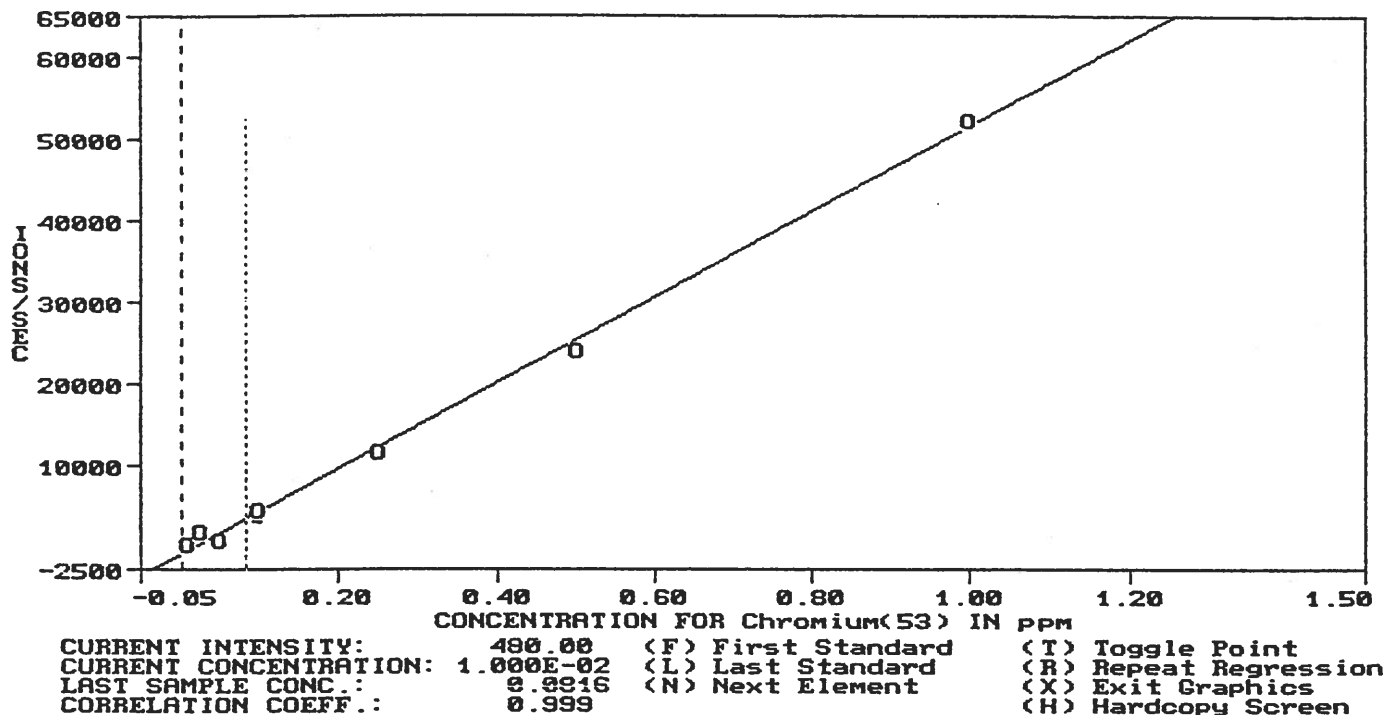
Figur 3. Kalibreringskurve af Ba



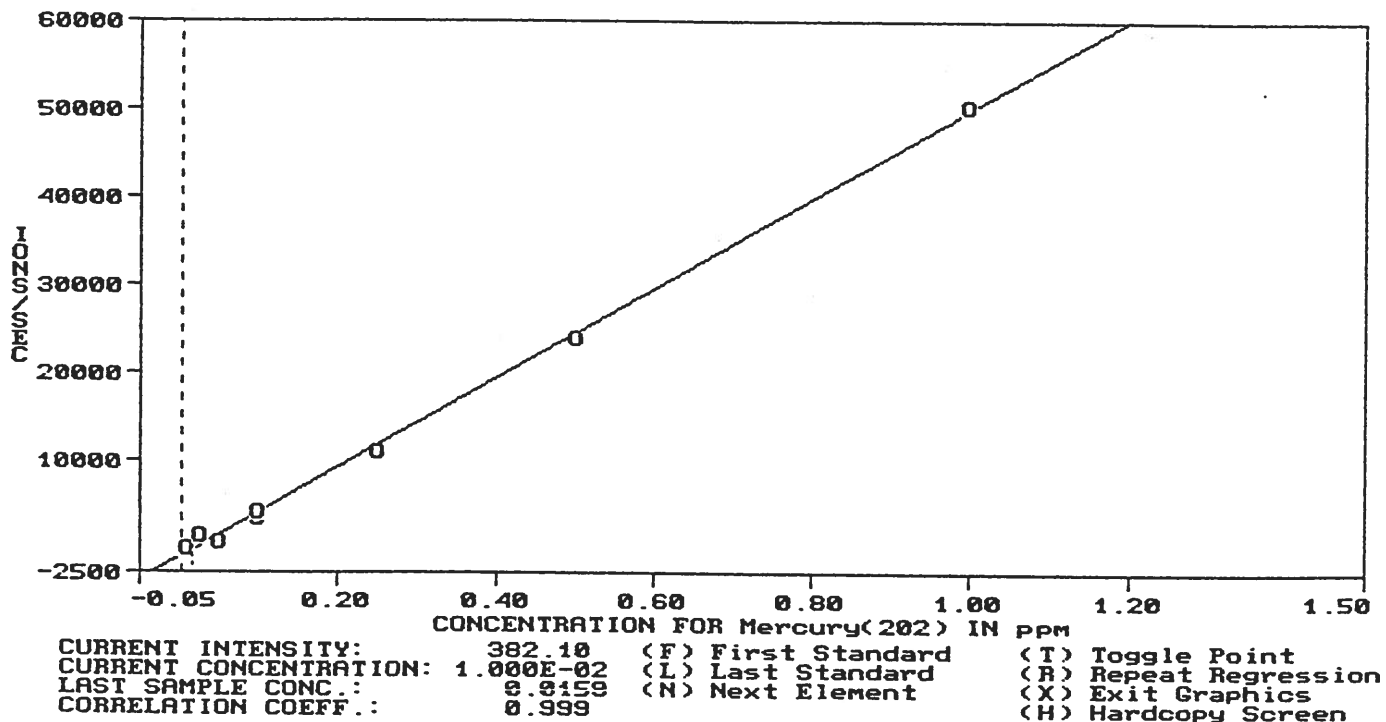
Figur 4. Kalibreringskurve af Cd.



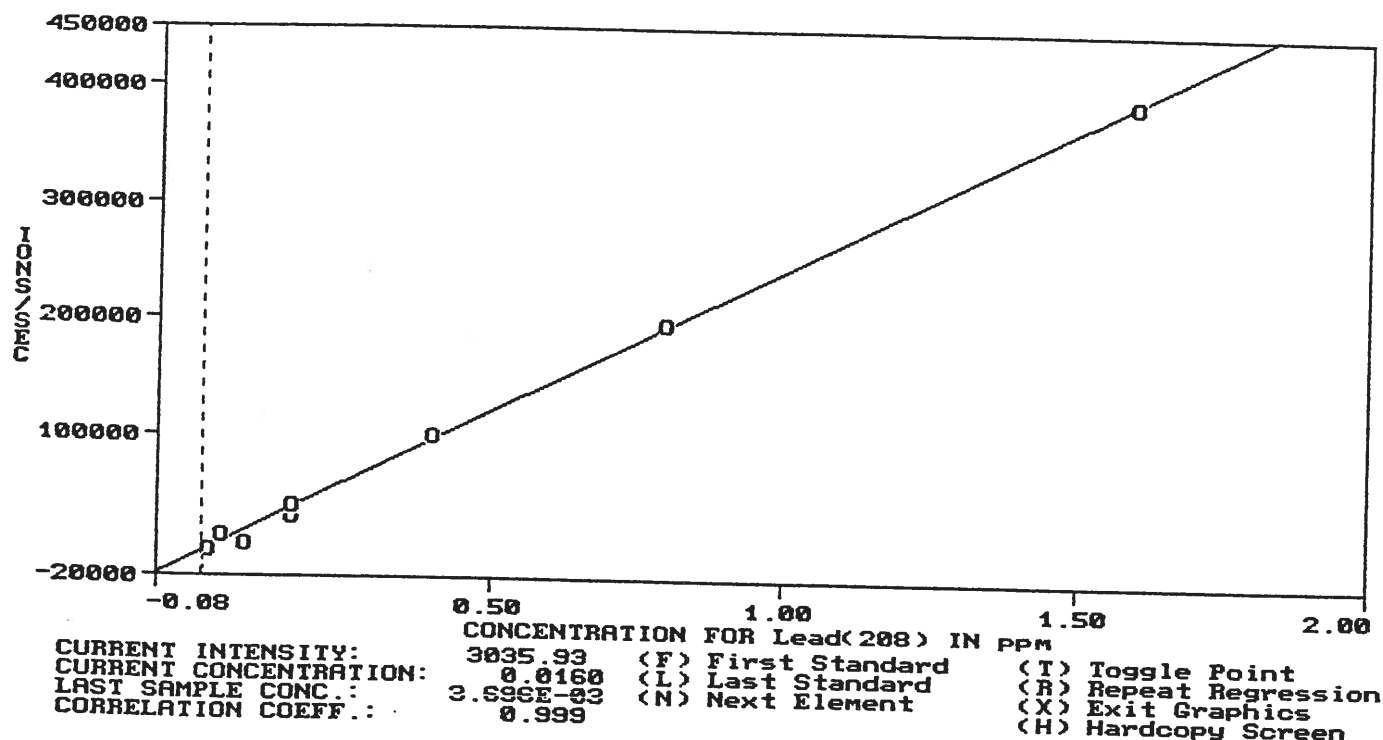
Figur 5. Kalibreringskurve af Cr.



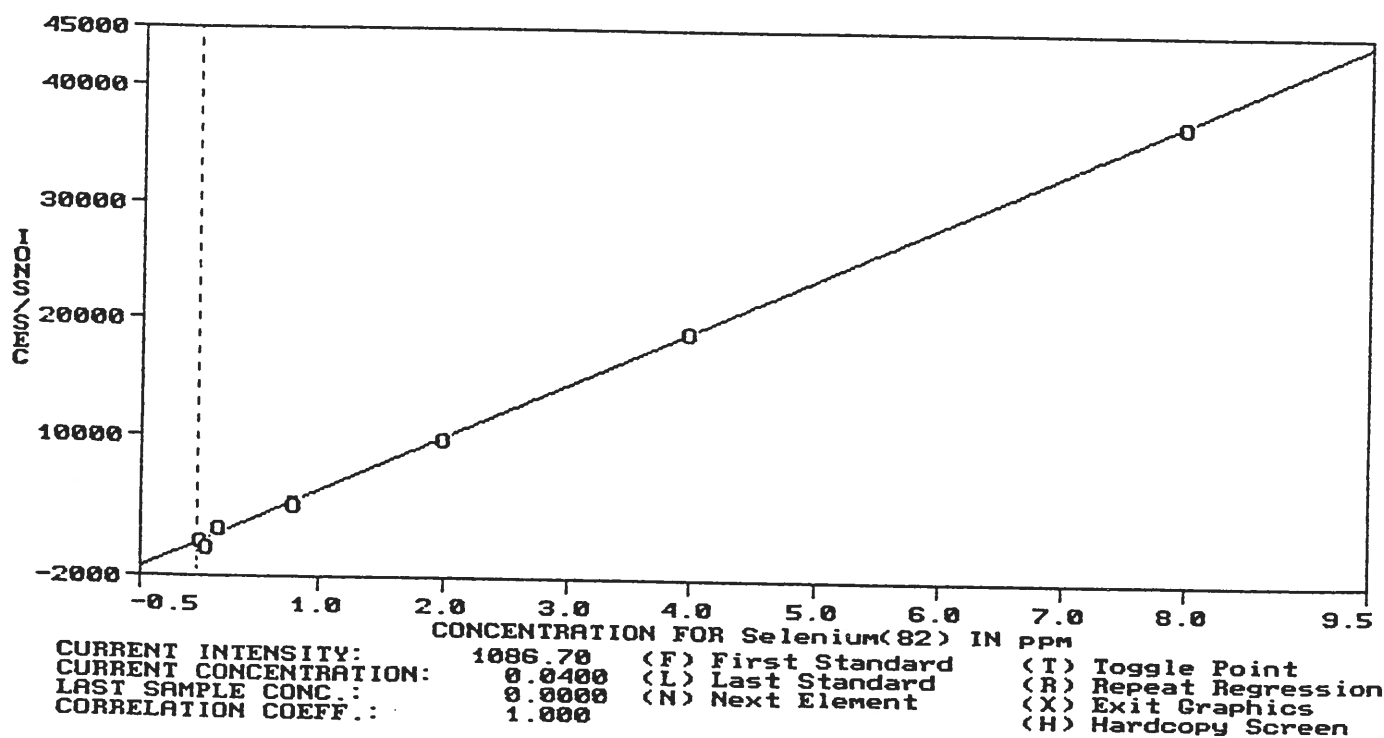
Figur 6. Kalibreringskurve af Hg.



Figur 7. Kalibreringskurve af Pb.



Figur 8. Kalibreringskurve af Se.



Tabel 6: Migration af de undersøgte metaller fra røde farver.

DMU-reg. nr.	Cr ppm (m/m)	As ppm (m/m)	Se ppm (m/m)	Cd ppm (m/m)	Sb ppm (m/m)	Ba ppm (m/m)	Hg ppm (m/m)	Pb ppm (m/m)
4-00191	O	-	-	-	-	211,48	5,98	6,53
4-00192	O	0,43	-	0,14	0,26	28,47	1,64	4,52
4-00214	O	-	-	-	-	-	0,63	-
4-00215	V	0,20	-	-	-	0,94	0,24	0,23
4-00220	V	0,20	-	-	-	-	0,18	0,26
4-00223	V	-	-	-	-	0,07	-	-
4-00227	O	-	-	-	-	-	1,78	-
4-00231	O	-	-	-	-	-	1,07	2,42
4-00231	V	3,75	-	-	-	93,16	-	24,27
4-00234	O	-	-	-	-	-	-	-
4-00237	V	-	-	0,36	0,43	2,95	0,59	1,06
4-00239	V	-	-	-	-	-	2,35	-

O = oliefarve, V = vandfarve, - = ikke detekteret

Tabel 7: Migration af metaller fra de undersøgte blå farver.

DMU-reg. nr.	Cr ppm (m/m)	As ppm (m/m)	Se ppm (m/m)	Cd ppm (m/m)	Sb ppm (m/m)	Ba ppm (m/m)	Hg ppm (m/m)	Pb ppm (m/m)
4-00190 O	3,39	0,20	-	-	-	-	0,26	2,59
4-00209 O	-	-	-	-	-	5,89	-	-
4-00211 V	-	-	-	-	-	0,21	-	-
4-00221 V	-	-	-	-	-	-	-	-
4-00222 V	-	1,13	-	-	-	-	-	-
4-00224 V	-	0,09	-	0,41	0,38	8,03	0,60	0,76
4-00226 O	5,32	0,19	-	-	-	-	-	4,34
4-00228 ON	-	0,06	-	-	-	-	1,02	-
4-00230 O	-	0,16	-	-	-	-	1,19	1,05
4-00232 O	2,08	0,03	-	-	-	-	1,02	3,30
4-00233 V	-	0,44	-	0,33	0,35	8,50	0,67	1,28
4-00236 O	-	0,27	-	-	-	279,95	3,63	0,48
4-00239 V	-	-	-	-	-	330,00	-	-
4-00318 V	-	0,44	-	-	-	24,69	-	-
4-00319 V	-	0,71	-	-	-	4,16	0,40	0,42

O = oliefarve, V = vandfarve, ON = olie-neonfarve, - = ikke detekteret

Tabel 8: Migration af metaller fra de undersøgte gule farver.

DMU-reg. nr.	Cr ppm (m/m)	As ppm (m/m)	Se ppm (m/m)	Cd ppm (m/m)	Sb ppm (m/m)	Ba ppm (m/m)	Hg ppm (m/m)	Pb ppm (m/m)
4-00193	O	1,05	0,49	-	0,14	-	1,59	3,50
4-00203	V	-	-	-	-	15,25	0,25	-
4-00212	V	-	-	-	-	-	0,20	0,37
4-00216	V	-	-	-	-	-	-	-
4-00217	O	-	-	-	-	-	0,60	-
4-00218	O	-	-	-	-	367,19	4,79	-
4-00223	O	-	0,09	-	-	-	1,07	2,31
4-00225	V	-	0,28	-	-	-	-	0,72
4-00227	O	-	0,17	-	-	413,65	3,76	-
4-00229	V	-	-	-	-	-	-	-
4-00232	O	-	0,11	-	-	-	1,11	3,51
4-00235	V	-	-	-	0,45	2,25	1,45	2,47
4-00237	V	-	0,10	-	-	11,78	-	0,05
4-00317	V	-	0,03	-	0,49	1,59	1,41	2,30

O = oliefarve, V = vandfarve, - = ikke detekteret

Tabel 9: Migration af metaller fra de undersøgte grønne farver.

DMU-reg. nr.	Cr ppm (m/m)	As ppm (m/m)	Se ppm (m/m)	Cd ppm (m/m)	Sb ppm (m/m)	Ba ppm (m/m)	Hg ppm (m/m)	Pb ppm (m/m)
4-00190 O	1,29	0,24	-	-	-	-	0,22	4,43
4-00205 V	-	0,32	-	-	-	-	0,54	-
4-00208 VN	-	-	-	-	0,40	2,14	1,30	2,21
4-00210 O	5,37	0,32	-	-	-	-	-	4,18
4-00216 V	-	-	-	-	-	-	-	-
4-00225 V	-	0,26	-	0,42	0,48	37,33	1,48	8,21
4-00226 O	-	0,01	-	-	-	-	-	2,64
4-00227 O	-	-	-	-	-	131,74	5,68	-
4-00230 O	-	0,07	-	-	-	399,12	2,47	-
4-00233 V	-	0,02	-	-	-	-	-	-
4-00234 O	-	-	-	-	-	233,36	-	-
4-00235 V	-	-	-	-	-	330,00	-	-
4-00319 V	-	0,17	-	-	-	-	0,22	0,45

O = oliefarve, V = vandfarve, VN = vand-neonfarve, - = ikke detekteret

Tabel 10: Migration af metaller fra de undersøgte hvide farver.

DMU-reg. nr.	Cr ppm (m/m)	As ppm (m/m)	Se ppm (m/m)	Cd ppm (m/m)	Sb ppm (m/m)	Ba ppm (m/m)	Hg ppm (m/m)	Pb ppm (m/m)
4-00191	O	0,15	-	-	-	540,50	0,42	2,33
4-00204	O	0,33	-	-	0,22	-	1,72	0,13
4-00205	V	0,56	-	-	-	-	0,56	-
4-00206	O	0,54	-	-	0,27	-	2,05	3,30
4-00214	O	-	-	-	-	-	0,67	-
4-00215	V	-	-	-	-	2,50	0,17	0,12
4-00219	O	-	-	-	-	311,96	4,51	-
4-00220	V	-	-	-	-	-	-	-
4-00224	V	0,18	-	-	-	1,81	0,31	0,29
4-00227	O	0,11	-	-	-	354,00	3,63	-

O = oliefarve, V = vandfarve, - = ikke detekteret

Tabel 11: Migration af metaller fra de undersøgte sort, brun og grå farver.

DMU-reg. nr.	Cr ppm (m/m)	As ppm (m/m)	Se ppm (m/m)	Cd ppm (m/m)	Sb ppm (m/m)	Ba ppm (m/m)	Hg ppm (m/m)	Pb ppm (m/m)
4-00203 s V	-	0,33	-	-	0,17	-	0,56	-
4-00204 s O	-	0,37	0,02	-	0,30	-	1,98	0,03
4-00213 s V	-	-	-	-	-	-	-	0,38
4-00218 s O	20,95	-	-	-	-	139,20	5,99	436,84
4-00218 s O	21,73	-	-	-	-	141,56	5,83	425,72
4-00240 s O	-	-	-	-	-	-	-	-
4-00192 b O	1,53	0,44	-	0,15	0,32	-	1,66	3,16
4-00210 b O	4,50	0,42	-	-	-	-	-	3,84
4-00217 b O	-	-	-	-	-	-	0,60	-
4-00222 b V	-	0,81	-	-	-	-	-	-
4-00207 g O	-	-	-	-	-	-	1,41	0,34

O = oliefarve, V = vandfarve, - = ikke detekteret, s = sort, b = brun, g = grå

Tabel 12: Migration af metaller fra de undersøgte lilla, pink og orange farver.

DMU-reg. nr.	Cr ppm (m/m)	As ppm (m/m)	Se ppm (m/m)	Cd ppm (m/m)	Sb ppm (m/m)	Ba ppm (m/m)	Hg ppm (m/m)	Pb ppm (m/m)
4-00193 l O	3,33	0,51	-	0,14	0,25	-	1,63	3,16
4-00207 l O	-	-	-	-	-	-	1,48	0,33
4-00219 l O	-	-	-	-	-	-	-	-
4-00221 l V	-	-	-	-	-	-	-	-
4-00206 p O	-	0,52	0,75	0,03	0,23	-	1,74	0,31
4-00208 p VN	-	-	-	-	-	-	-	-
4-00229 p V	-	0,14	-	-	-	9,97	0,24	0,84
4-00240 p O	-	-	-	-	-	168,33	-	-
4-00209 o O	-	-	-	-	-	-	1,41	0,34
4-00213 o V	-	0,06	-	-	-	392,40	0,34	-
4-00228 o O	-	-	-	-	-	-	1,22	-
4-00236 o O	-	0,13	-	-	-	346,10	2,26	0,10

O = oliefarve, V = vandfarve, VN = vand-neonfarve, - = ikke detekteret
l = lilla, p = pink, o = orange

Tabel 13a: Oversigt over migration af metaller fra de undersøgte farver.

Kulør	Antal prøver undersøgt	Cr-migration		As-migration		Se-migration		Cd-migration	
		Antal prøver som udviser migration	ppm range	Antal prøver som udviser migration	ppm range	Antal prøver som udviser migration	ppm range	Antal prøver som udviser migration	ppm range
Rød	12	1	0,25	4	0,20-3,75	0	-	2	0,14-0,36
Blå	15	3	2,08-5,32	11	0,03-1,13	0	-	2	0,33-0,41
Gul	14	1	1,05	7	0,03-0,49	0	-	1	0,14
Grøn	13	2	1,59-5,37	8	0,01-0,32	0	-	1	0,42
Hvid	10	0	-	6	0,11-0,56	0	-	0	-
Diverse	22	4	1,53-21,73	10	0,06-0,81	2	0,02, 0,75	3	0,03-0,15
I alt	86	11		46		2		9	
% af de undersøgte prøver		12,8		53,5		2,3		10,5	
Metal-migration (ppm)			0,25-21,73		0,01-3,75		0,02, 0,75		0,03-0,42

Tabel 13b: Oversigt over migration af metaller fra de undersøgte farver.

Kulør	Antal prøver undersøgt	Sb-migration		Ba-migration		Hg-migration		Pb-migration	
		Antal prøver som udviser migration	ppm range	Antal prøver som udviser migration	ppm range	Antal prøver som udviser migration	ppm range	Antal farver som udviser migration	ppm range
Rød	12	2	0,26-0,43	6	2,95-211,48	9	0,24-5,98	7	0,23-24,27
Blå	15	2	0,35-0,38	8	0,21-330,00	8	0,26-3,63	8	0,42-4,34
Gul	14	3	0,24-0,49	6	1,59-413,65	10	0,20-4,79	8	0,05-3,51
Grøn	13	2	0,40-0,48	5	2,14-399,12	7	0,22-5,68	6	0,45-8,21
Hvid	10	2	0,22-0,27	5	2,50-540,50	9	0,17-3,63	5	0,12-2,33
Diverse	22	5	0,17-0,32	5	9,97-392,40	14	0,24-5,99	11 1	0,03-3,84 436,84
I alt	86	16		35		57		46	
% af de undersøgte prøver		18,6		40,7		66,3		53,5	
Metal-migration (ppm)			0,17-0,49		0,21-540,50		0,17-5,99		0,03-436,84*

* kun en prøve med Pb-migration 436,84 ppm, ellers Pb-migration range 0,03 - 24,27 ppm.

5 Diskussion

Migration af Sb, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb og Se fra olie- og vandfarver på det danske marked er undersøgt for at kontrollere om Industriministeriets bestemmelser vedr. biotilgængeligheden af disse metaller som følge af anvendelsen af olie- og vandfarver overholdes (13). Ifølge bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøj og produkter, forstår Miljøministeriet kemisk-kontrol af legetøj og produkter (13).

De udtagne 44 produkter var ligeligt fordelt på olie- og vandfarver. Der var over 500 produkt-prøver i forskellige kulører. For at begrænse analysearbejde blev der analyseret 86 tilfældigt valgte kombinationer af produkter og kulør, således at alle produkter og mest almindelige kulører var repræsenteret. Metalanalyser blev udført ved ICP-MS, hvorved alle de ovennævnte metaller kunne bestemmes kvantitativt samtidigt.

Den ifølge legetøjsbekendtgørelsen krævede "CE" mærkning var kun anført på 28 af de analyserede produkter, og kun 8 af produkterne var mærket "ikke egnet for børn under 3 år". Anprisinger som non-toxic/giftfri/ufarlig/safe var anført på 8 af de undersøgte produkter. Der var ikke anført nogen mærkning eller anprising på 8 af de undersøgte produkter.

Det blev påvist at alle prøver, undtagen prøve nr. 4-00218 *sort*, overholdt grænseværdier for metalmigration i medfør af DS/EN 71-3, og overholder derfor bestemmelserne vedr. biotilgængeligheden af de ovennævnte metaller i medfør af Industriministeriets bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøj (13). Migration af Pb fra prøve nr. 4-00218 *sort*, 436.84 ppm (mg/kg), er ifølge DS/EN 71-3 ca. 5x den tilladte grænseværdi af Pb-migration (90 mg/kg) fra olie- og vandfarver. Dette produkt er blandt produkterne uden CE mærkning.

Kun biotilgængeligheden af enkelte metaller som følge af anvendelsen af legetøj reguleres i bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøj. I nærværende undersøgelse viste mange af de undersøgte prøver migration af flere metaller. Det bør derfor undersøges om det er sundhedsbetænkeligt når flere af de ovennævnte metaller er tilstede i samme prøve. Resultater af nærværende undersøgelse kan muligvis danne grundlag for sådan en toksisk vurdering.

Udover ovennævnte metaller kan pigmenter med andre kendte sundhedsskadelige metaller, f. eks., Ni, Co og Mn, anvendes til fremstilling af olie- og vandfarver samt andet legetøj. Migrationen af disse metaller er ikke undersøgt i nærværende undersøgelse.

Metaller som Hg, Pb, Cd, m.m. er velkendte miljøgifte. Resultater af undersøgelsen her viser kun at olie- og vandfarver kan indeholde disse miljøgifte. Totalindhold af disse miljøgifte i de undersøgte prøver er ikke bestemt. Det er således ikke muligt at evaluere belastningen af miljøet med disse miljøgifte ved anvendelsen af vand- og oliefarver.

6 Referencer

1. IPCS, International Programme on Chemical Safety (1990) Environment health criteria, No. 107. Barium. WHO, Geneva.
2. IPCS, International Programme on Chemical Safety (1988) Environment health criteria, No. 61. Chromium. WHO, Geneva.
3. IPCS, International Programme on Chemical Safety (1989) Environment health criteria, No. 85. Lead. WHO, Geneva.
4. IPCS, International Programme on Chemical Safety (1989) Environment health criteria, No. 86. Mercury. WHO, Geneva.
5. IPCS, International Programme on Chemical Safety (1987) Environment health criteria, No. 58. Selenium. WHO, Geneva.
6. IPCS, International Programme on Chemical Safety (1981) Environment health criteria, No. 18. Arsenic. WHO, Geneva.
7. IPCS, International Programme on Chemical Safety (1992) Environment health criteria, No. 134. Arsenic. WHO, Geneva.
8. Bertram HP, Kemper FH, og Zenzen C (1985) Man - A target of ecotoxicological influences. In Pollutants and their ecotoxicological significance (Ed. HW Nürenberg). pp. 415-439. John Wiley & Sons, New York.
9. US EPA (1981) Health assesment document for Cadmium. United States Environment Protection Agency 600/8-81/023, Research Triangle Park, NC.
10. Dreisbach RH (1983) Handbook of Poisoning: prevention, diagnosis & treatment, 11th edition, Chapter 15, Metallic poisons. pp. 240-276. Lange Medical Publications, Los Altos, California.
11. Berman E (1980) Toxic metals and their analysis. Heyden, London.
12. Smith MA, Grant LD, og Sors AI (1989) Lead Exposure and child developement - An international assesment. Kluwer Publisher, London.13.
13. Industriministeriets bekendtgørelse nr. 125 af 6. marts 1991: Bekendtgørelse om sikkerhedskrav til legetøj og produkter, som på grund af deres ydre fremtræden kan forveksles med levednsmidler. Industriministeriet, København.
14. Dansk Standard DS/EN 71-3, Legetøj Sikkerhedskrav, Del 3: Migration af særlige stoffer.

Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelse kan rettes til:

Danmarks Miljøundersøgelser *Direktionen og Sekretariat*
Postboks 358 *Forsknings- og Udviklingssekretariat*
Frederiksborgvej 399 *Afd. for Forureningskilder og*
4000 Roskilde *Luftforurening*
Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi
Tlf. 46 30 12 00 *Afd. for Miljøkemi*
Fax 46 30 11 14 *Afd. for Systemanalyse*

Danmarks Miljøundersøgelser *Afd. for Ferskvandsøkologi*
Postboks 314 *Afd. for Terrestrisk Økologi*
Vejlsovej 25
8600 Silkeborg

Tlf. 89 20 14 00
Fax 89 20 14 14

Danmarks Miljøundersøgelser *Afd. for Flora- og Faunaøkologi*
Grenåvej 12, Kalø
8410 Rønde

Tlf. 89 20 14 00
Fax 89 20 15 14

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, særtryk af videnskabelige og faglige artikler, og Danish Review of Game Biology samt årsberetninger.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer. Årsberetning samt en opdateret oversigt over årets publikationer fås ved henvendelse til telefon: 46 30 12 00.