

# Afgivelse og sundhedsmæssig vurdering af PAH'er og aromatiske aminer i bildæk

Nils H. Nilsson, Anders Feilberg og Kirsten Pommer  
Teknologisk Institut

Kortlægning af kemiske stoffer  
i forbrugerprodukter, Nr. 54 2005

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

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

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

# Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
1 INDLEDNING	11
2 INDSAMLING AF DÆK	15
2.1 METODE	15
2.2 RESULTAT	15
2.2.1 Kendskab til indhold af PAH'er i indsamlede dæk	15
2.2.2 Forbrugsmønster	15
2.3 INDKØBTE/ANSKAFTE DÆK OG FALDUNDERLAG	16
3 KEMISKE ANALYSER	18
3.1 ANALYSEMETODER OG PRØVEFORBEREDELSE	18
3.1.1 Indledning	18
3.1.2 Beskrivelse af prøveforberedelse og analysemetoder	18
3.2 SCREENINGSANALYSER	22
3.2.1 GC/MS analyser - Resultater	22
3.2.2 TLC analyser, resultater	23
3.3 KVANTITATIVE ANALYSER	25
3.3.1 Udvalgelse af dæk til kvantitative analyser	25
3.3.2 Resultater	25
3.4 MIGRATIONSUNDERSØGELSER	27
3.4.1 Udvalgelse af dæk til migrationsundersøgelser	27
3.4.2 Fuldskalaforsøg	29
4 SUNDHEDSVURDERING	34
4.1 INTRODUKTION	34
4.1.1 Scenarier	34
4.1.2 Identificerede stoffer	35
4.2 UDVALGTE STOFFER	36
4.2.1 Fluoranthen	36
4.2.2 Pyren	39
4.2.3 6PPD	41
4.2.4 IPPD	44
4.2.5 Benzo(a)pyren	47
4.3 ANDRE IDENTIFICEREDE STOFFER	50
4.3.1 Identifikation	50
4.3.2 Vurdering	52
4.4 KONKLUSION	54
LISTE OVER FORKORTELSER	56
REFERENCER	57



# Forord

Projektet "Afgivelse og sundhedsmæssig vurdering af PAH'er og aromatiske aminer i bildæk" er udført i perioden 15. april 2004 til 1. november 2004. Nærværende rapport beskriver resultaterne af undersøgelsen.

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

Kim Munck Christensen har været sparringspartner i forbindelse med udvælgelse af dæk og legepladsers indretning i relation til brug af dæk.

Ansvarlig for laboratorieanalyserne og migrationsundersøgelserne har været cand.scient. Anders Feilberg, Kemi- og Vandteknik

For screening og vurdering af sundhedseffekter (forbrugereksposering) og risiko har cand.scient. Ole Christian Hansen og akademiingeniør Kirsten Pommer været tilknyttet som eksperter.

Projektlederen har været ansvarlig for interviews, anskaffelse af produkter til projektet samt informationsøgning og har samtidig fungeret som Teknologisk Instituts ekspert inden for gummimaterialer og teknologi.

Følgegruppen har været sammensat af Frank Jensen (formand), Miljøstyrelsen, Kemikaliekontoret og Nils H. Nilsson, Teknologisk Institut.

Projektet har haft til formål at belyse hvilke problematiske stoffer der forekommer i dæk i forbindelse med brug af disse som legeredskaber eller som faldunderlag. Herefter er fulgt en screeningsfase for problematiske stoffer i form af PAH'er og aromatiske aminer og migrations-/eksponeringsforsøg under betingelser fastlagt ud fra "worst case"-scenarier. Projektet er afsluttet med en sundhedsmæssig screening på baggrund af de resultater der er opnået ved migrationsforsøgene.



# Sammenfatning og konklusioner

Teknologisk Institut har på vegne af Miljøstyrelsen indhentet oplysninger om forbrugsmønstret af dæk og faldunderlag baseret på gummigranulat i forbindelse med produkternes brug på legepladser.

Undersøgelsen har vist at dæk finder anvendelse på legepladser i varierende grad. Til gynger anvendes fortrinsvis brugte personvognsdæk, men billige nye dæk fra Fjernøsten bruges også. Lastvognsdæk anvendes også som gynger til flere børn ad gangen, men interviews viser at brugen er begrænset. På nogle legepladser anvendes ganske store mængder dæk til balancegang. Det kan være både lastvogns- og personvognsdæk. Det synes uden undtagelse at være brugte dæk der anvendes til dette formål. Dækkene får man som regel gratis da giveren så kan spare bortskaffelsesafgiften til staten.

Der sker en begrænset brug af traktordæk til sandkasser. Det er udelukkende gamle og udtjente dæk der anvendes. Disse anskaffes også gratis.

Det er muligt for forbrugerne at købe personvognsdæk til gynger i byggemarkederne. De er forsynet med beslag og reb, så de er lette at montere i stativ hos forbrugerne.

Der blev til projektet indkøbt/anskaffet 20 dæk samt to forskellige typer faldunderlag af gummi baseret på granulerede dæk med henblik på at screene faldunderlagene og dækkene for indhold af PAH'er og aromatiske aminer. Dækkene omfattede såvel nye som brugte dæk beregnet til personvogne, lastvogne og traktorer.

Der er indgået i alt 18 dæk og 2 faldunderlag i den indledende semikvantitative screeningsanalysefase for PAH'er og aromatiske aminer. På baggrund af resultaterne herfra er der udvalgt 6 dæk til en egentlig kvantitativ analyse for indhold af PAH'er og aromatiske aminer. Endvidere er der foretaget migrationsundersøgelser på 6 udvalgte prøver samt udført et fuldskalaforsøg med brugt traktordæk anvendt som sandkasse. Her er der blevet målt for afgivelse af PAH'er og aromatiske aminer til sand.

Resultaterne af undersøgelserne har været:

- Alle dækmaterialer indeholder en række PAH'er, herunder det kræftfremkaldende stof benz(a)pyren, i varierende mængde.
- Benz(a)pyren kan anvendes som PAH-indikator.
- Alle dækmaterialer indeholder høje koncentrationer af aromatiske aminer tilhørende stofgruppen para-phenylen-diaminer der tilsættes dæk for at hindre nedbrydning forårsaget af ozon.
- Migrationsundersøgelser med kunstig sved har vist at kun de mest vandopløselige PAH'er migrerer fra dækmaterialet over i sved.
- Aromatiske aminer migrerer ligeledes fra dækmateriale til sved.
- Fuldskalaforsøg med et brugt traktordæk anvendt som udendørs sandkasse har vist at aromatiske aminer migrerer fra traktordækket over i sandet. For PAH'er ses en stigning i indholdet af PAH i sand over tid. Ud fra en sammenligning mellem PAH-sammensætningen i dækket og PAH-

sammensætningen i sandet må det dog foreløbig konkluderes at migration fra dækket ikke er en væsentlig kilde til PAH-kontaminering af sandet. Resultaterne indikerer at PAH-indholdet i sandet primært skyldes atmosfærisk deposition.

#### SUNDHEDSMÆSSIG VURDERING

De PAH'er og aromatiske aminer der blev konstateret afgivelse af i migrationstestene ved kontakt til kunstig sved og ved fuldskalaforsøg til sandkassesand, og som med sikkerhed blev identificeret ved den kemiske analyse, blev bedømt mere detaljeret med henblik på at vurdere sundhedsmæssige forhold i relation til forbrugereksposering.

Følgende stoffer fandtes at migrere i laboratorieforsøgene.

Tabel 0.1. Fundne gennemsnitsværdier for migration af enkelte komponenter (ng cm<sup>2</sup>)

Prøvetype	Lastvogn, brugt, slidbane	Faldunderlag, nyt	Personvogn, brugt, sidegummi	Personvogn, brugt, slidbane	Personvogn, nyt, slidbane	Personvogn, brugt, slidbane
Prøvenr.	2	5	10	11	13	19
Fluoranthren	0,03	0,03	0,05	0,03	0,3	0,05
Pyren	0,04	0,03	0,08	0,06	0,5	0,07
6PPD *)	0,95	5,1	19	44	50	0,7
IPPD **)	5,8	0,5	0,4	IP	0,1	10

"IP" betyder "ikke påvist"

\*) 6PPD = 1,4-benzenediamin, N-(1,3-dibutyl)-N'-phenyl

\*\*\*) IPPD = N-isopropyl-N'-phenyl-4-phenylendiamin

Worst case er at et hudareal på 200 cm<sup>2</sup> på lårene af et barn udsættes for eksposering i en time 5 gange om ugen i en periode på 1 år.

Følgende stoffer fandtes i fuldskalaforsøget med sandkasse baseret på brugt traktordæk i de angivne koncentrationer:

Tabel 0.2. Fundne værdier for indhold af enkelte komponenter i sand (µg kg<sup>-1</sup> (vådvægt))

	Ref. start	Ref. 15/8	Prøve 15/8
Fluoranthren	1,67	2,89	10,12
Pyren	1,12	3,64	12,57
Benz(a)anthracen	0,25	0,50	1,02
Chrysen	1,42	1,96	2,27
Benz(b+j+k)fluoranthren	0,10	0,22	0,25
Benz(e)pyren	0,06	0,14	0,18
Benz(a)pyren	0,03	0,07	0,09
Dibenz(ah)anthracen	IP	0,01	IP
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,02	0,05	0,08
Benz(ghi)perylene	0,03	0,11	0,15
6PPD	IP	IP	109,84
IPPD	IP	IP	4,56

"IP" betyder "ikke påvist"

Til sammenligning er medtaget resultaterne fra sandet før migrationsforsøget (ref. start) og resultatet for plastafdækket side af traktordækket med plastfolie (ref. 15/8). Migrationsforsøget er gennemført i perioden 4/7-15 /8 2004. I



denne periode har der været usædvanligt mange kraftige regnskyl. Den samlede nedbør i perioden har været 84 mm (DMI, Viby J-station).

Det kalkuleres at worst case er at et barn på 10 kg legemsvægt indtager 10 g sand 5 gange om ugen i et halvt år, og at der sker 100 % optagelse af stofferne.

Nogle PAH-forbindelser og amin-forbindelser er blevet fundet i sand der er blevet eksponeret for kasserede bildæk, samt i migrationstest hvor kunstig sved har været i kontakt med kasserede bildæk. Stofferne er blevet identificeret og kvantificeret.

Følgende stoffer er identificeret:

Tabel 0.3. Identificerede enkeltkomponenter i eksponeringsforsøgene

I migrationstest, kunstig sved	I eksponering af sand	
Fluoranthen	Fluoranthen	Benzo(b+j+k)fluoranthen
Pyren	Pyren	Benzo(e)pyren
6PPD	6PPD	Benzo(a)pyren
IPPD	IPPD	Dibenz(ah)anthracen
	Benzo(a)anthracen	Indeno(1,2,3-cd)pyren
	Chrysen	Benzo(ghi)perylene

Det var forventet at finde flere PAH-forbindelser i migrationsstestene på baggrund af vejundersøgelser af PAH-afgivelse til jord fra gummipartikler fra slidbanen. På den anden side har der ikke tidligere været fokus på aminforbindelserne 6PPD og IPPD med hensyn til migration fra brugte bildæk.

De fire stoffer fundet i migrationstestene samt benzo(a)pyren er blevet vurderet, og der er gennemført en screening for de øvrige stoffer.

Vurderingen viste:

- Fluoranthen forårsager ikke akutte sundhedsmæssige effekter. I forhold til langvarig påvirkning er der konstateret skader på lever og nyrer hos forsøgsdyr. Et barn kan blive udsat for op til 10 ng pr. dag pr. kg lgv. og med en NOAEL (No adverse effect niveau) på 125 mg/kg giver dette en MOS (Margin of safety, lowest observed effect niveau) på mere end en million.
- Pyren kan være giftigt ved indtagelse og forårsage hudirritationer i mild grad. Pyren er ikke klassificeret carcinogent. Der blev ikke fundet data for mutagenicitet eller reprotoxicitet. Et barn kan blive udsat for op til 13 ng pr. dag pr. kg lgv. og med en NOAEL på 75 mg/kg giver dette en MOS på mere end en million.
- 6PPD kan virke hudirriterende og være potentielt sensibiliserende. I forhold til langvarig påvirkning er der konstateret såvel effekter som hæmatologiske forandringer og mutagene effekter som reproduktionseffekter. Et barn kan blive udsat for op til 100 ng/kg lgv. pr. dag, og med en NOAEL på 4 mg/kg giver dette en MOS på 10.000.
- IPPD kan være giftigt hvis det indtages i større mængder. Hudkontakt kan medføre sensibilisering. Data for langtidseffekter er kun fundet for reproduktionsskadende effekter. Et barn kan blive udsat for op til 200 ng/kg lgv. pr. dag, og med en NOAEL på 62,5 mg/kg giver dette en MOS på 100.000.
- Benzo(a)pyren er et stof der kan forårsage kræft såvel som mutagene og reproduktionsskadende effekter. Et barn kan blive udsat for op til 0,1 ng/kg lgv. pr. dag, og med en NOAEL på 3 mg/kg giver dette en MOS på mere end en million.

- De øvrige identificerede PAH-forbindelser forårsager samme type sundhedsmæssige effekter som benzo(a)pyren, men i mindre omfang. Et barn kan blive udsat for i alt op til 4 ng/kg lgv. pr. dag af disse PAH-forbindelser, og med en NOAEL på 3 mg/kg (for benzo(a)pyren) giver dette en MOS på 750.000.

Baseret på disse resultater kan det konkluderes at den potentielle sundhedsmæssige risiko relateret til brugen af kasserede bildæk på en legeplads er ubetydelig.

Selvom alle de beregnede sikkerhedsmarginer (MOS) for de identificerede stoffer er høje, skal det bemærkes at MOS er lavest for de to aminforbindelser.

# 1 Indledning

Bildæk anvendes af både private og børneinstitutioner som legeredskaber, herunder som sandkasser. Der er derfor risiko for at børn kan blive eksponeret for kemiske stoffer der afgives fra bildæk. Eksponeringen kan ske ved hudkontakt, eksempelvis når dækkene anvendes som sæder til gynger eller til sandkasser. I sidstnævnte tilfælde kan der også ske indtagelse af eventuelle afgivne stoffer ved at legende mindre børn putter sandet i munden eller spiser det.

Der benyttes mineralolier som blødgøringsmidler i mange af de recepter der indgår i en dækformulering. Grundstrukturen af de kulbrinter der forekommer i mineralolier, er n-paraffiner, iso-paraffiner, naphthener (alifatiske cykliske kulbrinter) og aromater (cykliske umættede kulbrinter). De mineraloliebaserede blødgøringsmidler klassificeres på baggrund af deres viskositets/vægtfyldekonstant. Ud fra denne konstant inddeles olierne i højaromatiske, aromatiske, relativt aromatiske, naphtheniske, relativt naphtheniske og paraffiniske. Især de højaromatiske olier kan indeholde betydelige mængder polycykliske aromatiske kulbrinter (PAH'er). En del PAH'er er klassificeret som kræftfremkaldende. Det skal bemærkes at der i hvert fald i Vesteuropa er en trend i retning af at erstatte de højaromatiske olier med naphtheniske olier i dækblandinger. Sidstnævnte typer består hovedsagelig af cykloalifatiske kulbrinter, men indeholder også PAH'er, blot i reduceret mængde.

PAH-problematikken i relation til anvendelse af aromatiske mineralolieblødgørere i gummiblandinger til dæk er blandt andet behandlet i artikel af L. von Meyerinck et al. og af R. Wommelsdorff, 1999. Baumann (1997) har undersøgt PAH-indholdet i en række højaromatiske olier, indholdet af PAH'er i forskellige dæk samt afgivelsen af PAH'er til miljøet som følge af slidpartikler fra dækkene i forbindelse med kørsel. Den samme problemstilling, men i udvidet omfang, er behandlet af den videnskabelige komite for toxicitet, øcotoxicitet og miljøet (CSTEE, 2004). Den fulde titel af dokumentet fra CSTEE, 2004 er anført i referencelisten.

Begge sidstnævnte referencer lader en del spørgsmål stå åbne i forbindelse med sundhedsmæssige og miljømæssige påvirkninger fra dæk som følge af de slidpartikler der afgives til miljøet forårsaget af trafikken på vore veje, og fokuserer begge først og fremmest på risikoen for påvirkning af PAH'er da en række heraf enten er erkendt kræftfremkaldende eller er mistænkt for at være det.

Ud over blødgøringsolier tilsættes der imidlertid betydelige mængder af antiældningsmidler til gummiblandinger der indgår i dæk. Det skyldes at de gummytyper man anvender til dæk, er meget udsatte for nedbrydning af vejrliget, idet man fortrinsvis anvender rågummi der er umættet i polymerkæden og derfor let ældes ved at kæderne brydes som følge af påvirkning af lys, varme, ilt og ozon. Især er sidevæggen på gummiets udsat da der sker stor varmeopbygning og mekanisk påvirkning i sidevæggen som følge af fleksbevægelser. Ozon er et meget stærkt oxidationsmiddel der først og fremmest angriber gummi og nedbryder det under mekanisk belastning. Det

sker allerede ved de koncentrationer ozon som forekommer i udeluft (normalt i størrelsesordenen 10-50 ppb). Aromatiske aminer tilsættes gummiblandingerne for at forhindre dette angreb. Det er forskelligt fra plast hvor man kan klare sig med de phenoliske antioxidanter (som også finder anvendelse i gummi). Meget benyttet i dækblandinger er p-phenylenderivater, men også andre aromatiske aminer finder anvendelse. Under vulkaniseringen af dækkene kan der ske en fraspaltning af anilin fra de tilsatte antiozonanter. Anilin er en aromatisk amin - som er kræftfremkaldende.

Mængden af p-phenylendiaminer og aromatiske aminer vil på baggrund af tilgængelige oplysninger om recepturer for dækblandinger være væsentlig større end mængden af PAH'er i dæk, og til forskel fra PAH'er er de skræddersyet til at have så lav opløselighed i gummiet at de vandrer ud på overfladen af dækket for at beskytte dette mod vejrliget.

At problemstillingen absolut ikke er simpel, skyldes blandt andet at der fremstilles mange forskellige typer og fabrikater af dæk og med forskellige recepter. Recepterne er ikke tilgængelige for offentligheden når det drejer sig om dækblandinger der i kommercielt øjemed anvendes til produktion af dæk. Men selvfølgelig er det som nævnt ovenfor muligt i den åbne litteratur (Ciullo, 1999) at finde eksempler på standardrecepter til dæk. Disse recepter formodes at ligge forholdsvis tæt på de kommercielle blandingers sammensætning.

Et dæk opbygges typisk af syv gummiformuleringer. De vigtigste er blandingerne der bruges til slidbanen, sidevæggen og inderlinereren. Slidbanen er ofte opbygget af SBR-gummi tilsat en smule butadiengummi og i lastvogns- eller traktordæk/entreprenørmaskinedæk tillige naturgummi på grund af naturgummis fremragende elasticitet og slidbestandighed. Sidevæggen kan typisk udgøres af naturgummi og butadiengummi, men der er også eksempler på anvendelse af EPDM-gummi. Inderlinereren er typisk baseret på butylgummi da denne gummitype er ekstra lufttæt. Alt i alt fremstilles et dæk i ca. 35 procentstrin, og der indgår i alt 50-100 forskellige råvarer. Under vulkaniseringen sker der kemiske reaktioner i dækket som gør at der sker omdannelser af de tilsatte gummikemikalier. Kemien i et dæk er således meget kompleks.



Ved leg vurderes det at eksponering og kontakt til huden langt overvejende sker fra slidbanen og sidevæggen af dækket.

Eksempler på recepter til slidbanen til henholdsvis et personvognsdæk og et lastvognsdæk fremgår af Tabel 1.1..

Tabel 1.1. Eksempler på slidbanegummirecepter med højaromatiske mineralolier som blødgøringsmidler

Ingrediens	Personvogns- dæk - sommer- blanding	Personvogns- dæk - vinterblanding	Lastvognsdæk - blanding 1	Lastvognsdæk - blanding 2
	phr	phr	phr	phr
Naturgummi		50		80
SBR-gummi	80	40	75	
Butadiengummi	20	10	25	20
Kørnøg A		25	55	45
Kørnøg B	75	45		
Højaromatisk olie	35	45	10	20
Zinkoxid	3	4	5	5
Stearinsyre	1,5	2	2	3
Antioxidanter/antiozonanter	1	1	1,5	1,5
Voks	1	1		
Acceleratorer	1,5	1,5	1	1
Svovl	2	2	1,5	2
I alt dele	220	226,5	176	177,5

Det skal bemærkes at mængden af gummiråpolymer altid sættes til 100 dele i en recept (phr = parts per hundred). Mængden i vægtprocent af en ingrediens fås således ved at udregne mængden fra det samlede antal dele. Mængden af højaromatisk olie tilsat et personvognssommerdæk er således ifølge ovenstående recept  $35/220 \text{ \%w/w} = 15,9 \text{ \%w/w}$ .

Traktor- og entreprenørmaskinedæk vil have slidbanerecepter der ligger tæt på dem som kendes for lastvognsdæk.

Med hensyn til dækblandinger for sidevægsgummi er der forventeligt tilsat en lidt større mængde antioxidant/antiozonant end for slidbanen. Det skyldes at varmeopbygningen og den mekaniske belastning som følge af fleksbevægelserne under kørsel stiller særlige krav til gummiets modstand mod nedbrydning af vejrliget (UV-lys, ilt, ozon og temperatur).

Ifølge Baumann (1997) som har undersøgt en række højaromatiske blødgøringsolier, varierer indholdet af PAH'er i olierne mellem 98 mg/kg og 1.350 mg/kg. En daværende grænseværdi for benz(a)pyren på 50 ppm blev ikke overskredet for en eneste af de undersøgte typer.

Indholdet af PAH'er i de undersøgte dæk varierede mellem 11,4 mg/kg og 147,2 mg/kg. Ikke uventet er indholdet af lavmolekylære stoffer i gamle dæk mindre end i nye. I undersøgelsen blev der ligeledes målt for afgivelse af de øvrige tilsatte gummikemikalier i form af selve kemikalierne eller deres nedbrydningsprodukter. Undersøgelsen omfattede blandt andet p-phenylendiamin, anilin og udvalgte benzthiazoler der typisk anvendes som accelerators i dæk. Men undersøgelsen omfattede ikke en problemstilling som i nærværende projekt.

Mængden af tilsatte p-phenylendiaminer ligger erfaringsmæssigt på ca. 1 %w/w i dækblandingerne. Det svarer til ca. 10 g pr. kg dækblanding. Til sammenligning er indholdet af PAH'er i dækkene en faktor 10 til 100 lavere beregnet ud fra standardrecepterne og et indhold af PAH'er i blødgøringsmidlerne på 100 mg/kg til 1.000 mg/kg.

CSTEE (2004) har lidt andre koncentrationsintervaller for indholdet af PAH'er i dæk, men størrelsesordenen er den samme som i Baumanns undersøgelse. Interessant er det at CSTEE (2004) anfører at der er en ganske god korrelation mellem det samlede PAH-indhold i dækkene og benz(a)pyren (BaP)

## 2 Indsamling af dæk

### 2.1 Metode

På baggrund af interviews med forhandlere af legepladsudstyr og virksomheder der tilbyder færdige løsninger til legepladsindretning er forbrugsmønsteret af dæk til legepladsformål fastlagt. På baggrund af dette mønster er der anskaffet et repræsentativt udsnit af dæk der finder anvendelse i forbindelse med legepladser. Det gælder forskellige fabrikater og typer (personvognsdæk, lastvognsdæk og traktordæk). Både nye og brugte dæk er anskaffet. Forbrugsmønstret fastlægges blandt andet gennem en række interviews med relevante aktører inden for dæk, legepladsansvarlige, herunder inspektører og legepladsudstysleverandører. Der foretages et supplerende indkøb af fliser til faldunderlag på legepladser baseret på granulerede, gamle dæk.

I forbindelse med indsamlingen blev det undersøgt om det er muligt at få oplysninger med hensyn til, om der har været anvendt højaromatiske olier i dækblandingerne. Hvis omlysninger herom ikke er let tilgængelige, screenes der for tilstedeværelse af PAH'er.

### 2.2 Resultat

#### 2.2.1 Kendskab til indhold af PAH'er i indsamlede dæk

Resultatet af henvendelserne til salgsstederne for dæk er at man for det første ikke har et egentligt kendskab til hvad PAH'er eller højaromatiske olier (HA) er, og at det er resultatløst at forsøge at få oplysninger om dækblandingernes sammensætning af denne vej. På NRC 2004 (Nordic Rubber Conference) i Tampere Finland oplyste Nokia dog at nye dæk med lavt indhold af PAH'er ville blive mærket, så man kunne se at det drejer sig om "grønne dæk". Man var i gang med at substituere de højaromatiske blødgøringsolier med lavaromatiske i vinterdæk, men havde stadig problemer med at substituere de højaromatiske blødgøringsolier i sommerdæk på grund af recepturmæssige forhold.

Det stemmer overens med oplysninger (HA oils in automotive tyres, 2003) der angiver at Gislaved Däck AB var fremme med et HA-frit vinterdæk allerede i 1997. Kilden angiver at problemet med sommerdæk illustreret ved et Nokia HA-frit sommerdæk er at bremselængden på våd vej er 75-80 % længere end på tør vej. Det skal sammenlignes med de bedste HA-baserede sommerdæk hvor forskellen kun var 20-25 % mellem sommer og vinterdæk.

#### 2.2.2 Forbrugsmønster

På baggrund af de gennemførte interviews med leverandører af legepladsredskaber må det konstateres at det største forbrug af dæk i forbindelse med legepladser er brugte personvognsdæk. Det drejer sig om dæk med en fælgdiameter på 13" og 14" dæk og i en bredde på 140-170 mm. Det oplyses at dækkene renses ved spuling før brug, og at man sikrer sig at

slidbanen ikke er så slidt at stålarmningsmaterialet stikker ud fra dækket. Ofte males dækkene med vandbaseret maling. Da malingen skaller af med tiden, er man efter råd fra Teknologisk Institut gået over fra at male i blå og røde farver til at male med sort så afskalningen af maling ikke bliver så synlig. Der er dog også et vist forbrug af billige nye personvognsdæk. Som eksempel er nævnt Bridgestone og Continental i 13" fælgdiameter og en profilhøjde i forhold til bredden af dækkene på 65 %.

Det er blevet fremhævet at dæk er populære som gynger da man minimerer antallet af tandskader som er et kendt uheld fra trægynger.

Lastvognsdæk anvendes i begrænset omfang til gynger for mere end et barn og i noget større stil i forbindelse med balancegange og kravletuneller. Lastvognsdækkene er ligeledes uden undtagelse brugte, og man betaler generelt ikke for at aftage dem.



Brugte traktordæk anvendes i begrænset omfang til sandkasser. Det er af en enkelt kilde blevet oplyst at det som hovedregel er mænd der anskaffer sandkasser i form af traktordæk da kvinder er mindre interesserede, idet dækkene kan smitte af på tøjet på grund af gummistøv.

### 2.3 Indkøbte/anskaffede dæk og faldunderlag

På baggrund af ovennævnte oplysninger om forbrugsmønster af dæk og faldunderlag af gummi indhentet ved henvendelse til leverandører af legeredskaber og ved interview med legepladsinspektører fra Teknologisk Institut blev der anskaffet følgende prøver til screening for PAH'er og aromatiske aminer. I Tabel 2.1 er angivet type og fremstillingsland, og om det er et nyt eller brugt dæk, og hvor prøvetagningen er sket. Er der taget mere end en prøve af samme dæk, fremgår det af tabellen, og prøven får et særskilt laboratorienummer tildelt.



Tabel 2.1. prøver af dæk og faldunderlag til screeningsanalyser

Prøve nummer	Mærke	Type	Land	Ny/brugt	Prøvetagning
1	Continental	Lastv.	Tyskland	Nyt	Slidbane
2	Continental	Lastv.	Belgien	Brugt	Slidbane
3	Michelin	Lastv.		Brugt	Sidevæg
4	Pirelli	Lastv.		Brugt	Sidevæg
5	Ergo Floor	Faldunderlag	Danmark	Nyt	Overside
6	Bilgutex	Faldunderlag	Danmark	Nyt	Overside
7	Taurus	Traktordæk	Ungarn	Nyt	Sidegummi
8	Pirelli	Traktordækl	Italien	Nyt	Sidegummi
9	Roadstone	Personv.	Korea	Nyt	Sidegummi
10	Roadstone	Personv.	Korea	Brugt	Sidegummi
11	Roadstone	Personv.	Korea	Brugt	Slidbane
12	Nokia	Personv.	Finland	Nyt	Sidegummi
13	Nokia	Personv.	Finland	Nyt	Slidbane
14	Continental	Personv.	Tyskland	Nyt	Slidbane
15	Michelin	Personv.	England	Nyt	Slidbane
16	Michelin	Personv.	Tyskland	Brugt	Slidbane
17	Continental	Personv.	Sydafrika	Brugt	Slidbane
18	MarixGlacial	Personv.	Italien	Brugt	Slidbane
19	Barum Brilliant	Personv.	Tjekiet	Brugt	Slidbane
20	Hankook	Personv.	Korea	Brugt	Slidbane
21	Kumho Powerstar	Personv.	Korea	Brugt	Slidbane
22	Good Year	Personv.	Italien	Brugt	Slidbane

**Mængde og typer af PAH'er i dækkene kan være forskellig afhængigt af leverandør og den mineralolietype der har været brugt ved fremstillingen af dækket. Fremstillingstidspunkt, og om produktionen finder sted i Europa eller Fjernøsten, kan ligeledes spille ind.**

# 3 Kemiske analyser

## 3.1 Analysemetoder og prøveforberedelse

### 3.1.1 Indledning

Til undersøgelse for PAH'er og aromatiske aminer i dæk eller faldunderlag baseret på granuleret gummi og som migranter fra dæk til et kontaktmedie kan der anvendes metoder baseret på gaschromatografi, højtryksvæskechromatografi eller tyndtlagschromatografi efter en passende prøvepræparation i form af neddeling af dækket, ekstraktion og opkoncentrering. Valg af metode afhænger af selektiviteten og detektionsgrænser. Så længe det drejer sig om at analysere indholdet i selve dækket, er detektionsgrænser ikke et problem ved alle tre metoder, men størst sikkerhed ved kvantitative analyser for enkeltkomponenter i dækkene og på kontaktmedier fås ved anvendelse af GC/MS-analyse med tilsat intern deutereret standard. Til alle analyser for PAH'er har der derfor været anvendt GC/MS-analyse. Det har også været tilfældet for analyser for p-phenylendiaminer og aromatiske aminer, idet der dog i screeningsfasen har været anvendt tyndtlagschromatografi kombineret med farvereaktion ved jodoxidation.

### 3.1.2 Beskrivelse af prøveforberedelse og analysemetoder

#### 3.1.2.1 Prøveforberedelse

Da dæk indeholder ganske meget stål som forstærkningsmateriale, er det ikke helt enkelt at udtage prøver af dækket på simpel vis. For personvognsdækkene har det været muligt at save dækkene op med en stor båndsav med diamantbelagt klinge. For sidevæggen på traktordæk og lastvognsdæk er prøveudskæring sket ved anvendelse af en kraftig boremaskine med specialskær. Prøverne der udskæres på denne vis, er cirkulære med en gennemsnitsdiameter på 70 mm. Slidbanen på lastvognsdæk og traktordæk blev udtaget ved at anvende en hobbykniv. Prøverne blev til screeningsanalyserne og de kvantitative analyser yderligere neddelt efter at gummiet var skåret fra armeringen med en hobbykniv. Neddelingen skete i en laboriemølle af fabrikat/type Tekmar A-10. Gummiet blev i grovdelt form inden findelingen kølet ned med flydende kvælstof. Herefter blev der fyldt en mindre mængde flydende kvælstof i møllekammeret. Ved denne fremgangsmåde opnås et meget fint pulver som følge af at gummiet bliver hårdt og villigt lader sig skære af den roterende kniv.



Personvognsdæk, prøvetagning slidbanen



Traktordæk, prøvetagning slidbanen

### 3.1.2.2 Ekstraktion og oprensning

Det findelte dækmateriale eller kontaktmediet blev under ultralydsbehandling en time ved 30 ° C ekstraheret først med dichlormethan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) og derefter med en blanding af dichlormethan og acetone (volumenprocent 50/50). Disse opløsningsmidler anvendes rutinemæssigt til ekstraktion af PAH og andre polycykliske aromatiske kulbrinter fra sodpartikler og organiske aerosoler (Feilberg, 1999; Feilberg et al., 2001) og anses derfor at være velegnet til ekstraktion af dækmateriale. Acetone tilsættes af hensyn til ekstraktion af de mere polære komponenter. Interne standarder blev tilsat første ekstrakt. Som interne standarder anvendtes to deutererede PAH-forbindelser, pyren-d<sub>10</sub> og benzo(a)pyren-d<sub>12</sub>. De kombinerede ekstrakter blev inddampet under en strøm af N<sub>2</sub> ved 40 °C til ca. 1 ml. Herefter tilsættes 2 ml cyklohexan hvorefter ekstraktet på ny blev inddampet til 1 ml. Analyse af aromatiske aminer samt af de dominerende PAH'er kan udføres direkte på dette ekstrakt hvorimod en række andre PAH'er, herunder de mest genotoksiske såsom benzo(a)pyren, forudsætter yderligere oprensning som følge af interferens fra den forholdsvis komplekse matrix som det rå ekstrakt udgør. Til oprensning af dækekstrakterne anvendtes en metode anvendt til oprensning af PAH-fraktionen fra ekstrakter af atmosfæriske partikler (Feilberg, 1999; Feilberg et al., 2001). Metoden er baseret på væske-væske-ekstraktion efter følgende princip:

Det inddampede cyklohexan-ekstrakt ekstraheres med en blanding af dimethylformamid (DMF) og vand (volumenprocent 90/10) hvorved PAH samt semipolære og polære forbindelser adskilles fra de meste apolære komponenter (kulbrinter). Herefter justeres DMF/vand-blandingen til et vandindhold på 50 % ved tilsætning af vand. PAH-fraktionen i denne blanding ekstraheres med cyklohexan hvorimod de mere polære forbindelser vil forefindes i DMF/vand-blandingen. Hvert trin i metoden udføres tre gange hvorefter de kombinerede ekstrakter bearbejdes videre.

Det afsluttende cyklohexan-ekstrakt inddampes til et passende volumen (typisk 1 ml). 1 µl heraf injiceres i den anvendte GC-MS (se nedenfor). Genfindingen af PAH'er for metoden er tidligere blevet bestemt til at være i intervallet 75-100 % (Feilberg, 1999). Anvendelse af interne standarder kompenserer for evt. tab under oprensningen.

Ekstrakterne blev anvendt til såvel screeningsundersøgelser som til kvantitative undersøgelser (se nedenfor).

Da koncentrationerne af de aromatiske aminer er meget høje sammenlignet med PAH'er, var det ikke nødvendigt at gennemføre oprensning af denne fraktion. Analyser af aromatiske aminer blev derfor udført direkte på de rå dækekstrakter.

### 3.1.2.3 Gaskromatografi med massespektroskopisk detektion (GC-MS)

Benyttet udstyr og parametre:

GC:	HP 6890
Kapillarkolonne:	30 m x 0,25 mm x 0,25 µm RTX-5 (poly(di(5 % phenyl/95 %methyl)siloxan))
Temperaturprogram:	80 °C (1,0 min.), til 320 °C med 10 °C/min., holdes 5,0 min.
Injektionstemperatur:	280 °C
Injektionsvolumen:	1 µl

Interface: 270 °C  
Bæregas: Helium, Konstant flow: 1,5 ml min<sup>-1</sup>  
MS: HP 5973  
Detektion: m/z 50-350

PAH'erne blev identificeret og kvantificeret ud fra deres molekylar-ion samt ved sammenligning af retentionstider med retentionstider af autentiske standarder. De aromatiske aminer blev identificeret og kvantificeret ud fra den dominerende ion (molekylarion eller fragmentation).

Kalibrering er foretaget ud fra fremstillede standarder af stofferne i varierende koncentration tilsat interne standarder. De opnåede kalibreringskurver gav i alle tilfælde en tilfredsstillende linearitet med regressionskoefficienter ( $R^2$ ) større end 0,99. Analyseresultaterne er angivet med en estimeret generel usikkerhed på 10 %.

Detektionsgrænser for rene opløsninger er for ovennævnte instrument i størrelsesordenen 1-20 pg injiceret stof. For en opkoncentreret prøve med volumen på 100 µl svarer dette til detektionsgrænser på 0,1-2 ng/ml. Detektionsgrænsen for en prøvemængde på 500 mg dækmateriale bliver dermed 0,2-4 µg/kg. Det er teoretisk muligt at opnå lavere detektionsgrænser ved at bearbejde en større mængde prøvemateriale eller ved at inddampe den endelige prøve yderligere. I praksis afhænger dette dog af prøvens renhedsgrad og kompleksitet.

Detektionsgrænser for de forskellige typer prøver er estimeret ud fra de faktiske prøver og tager således højde for prøvernes renhed, sammensætning opkoncentrering samt den mængde prøvemateriale der bearbejdes. De respektive detektionsgrænser er angivet i det følgende i forbindelse med præsentationen af resultaterne. De faktiske detektionsgrænser er estimeret ud fra den koncentration der giver et signal/støjforhold på 3.

#### 3.1.2.4 TLC med jodfremkaldelse

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

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

Den tyndtlagschromatografiske screening for tilstedeværelse af antiældningsmidler er foretaget efter principperne i ISO 4645 (1995) "Rubber and rubber products - Guide to the identification of antidegradants - Thin layer chromatographic methods". Der har været anvendt elueringsvæske svarende til metode A i standarden: n-heptan:ethylacetat 90:10 (volumenprocent).

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

Pladerne er først gransket under UV-lys, herefter visuelt efter en time og siden efter nedsænkning i chromatografikammer med jodkrystaller. Resultaterne fra den visuelle inspektion og de jodbehandlede plader er fotodokumenteret.

De anvendte referencestoffer ved den tyndtlagschromatografiske screening fremgår af Tabel 3.1..

Tabel 3.1. Anvendte referencer ved TLC-screeningen

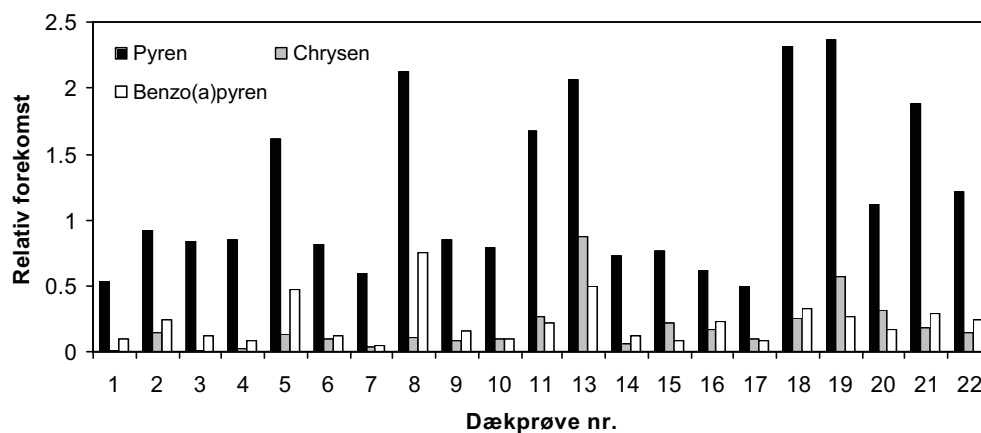
Prøvemærke	CAS-nummer	Forkortelse	Kemisk betegnelse
A	26603-23-6	ODPA	Oktyleret diphenylamin
B	-		Bisdiphenylamin
C	106-50-3		P-Phenylendiamin
D	93-46-9	DNPD	N,N'-di-beta-naphtyl-p-phenylen-diamin
E	74-31-7	DPPD	N,N'-diphenyl- p-phenylenamin
F	793-24-8	6PPD	(1,3-dimethyl-butyl) N'-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin
E	101-72-4	IPPD	N'-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin
F	90-30-2	PAN	1- Naphtyl phenyl amin
G	-	TMQ	2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinolin

Referencestofferne blev opløst i dichlormethan som 1 % opløsninger (0,1 g i 10 ml).

### 3.2 Screeningsanalyser

#### 3.2.1 GC/MS analyser - Resultater

I figur 3.1 er den relative indbyrdes mængde af tre typiske PAH'er fra screeningsanalyserne på de undersøgte dæk angivet.



Figur 3.1. Relativ forekomst af PAH i dækprøver

En række PAH'er såvel som aromatiske aminer blev identificeret i samtlige dækprøver.

I Tabel 3.2 er angivet de PAH'er og aromatiske aminer der er analyseret for, samt antal prøver hvori de respektive PAH'er er detekteret.

Tabel 3.2. Statistik over erkendte og detekterede PAH'er og aromatiske aminer

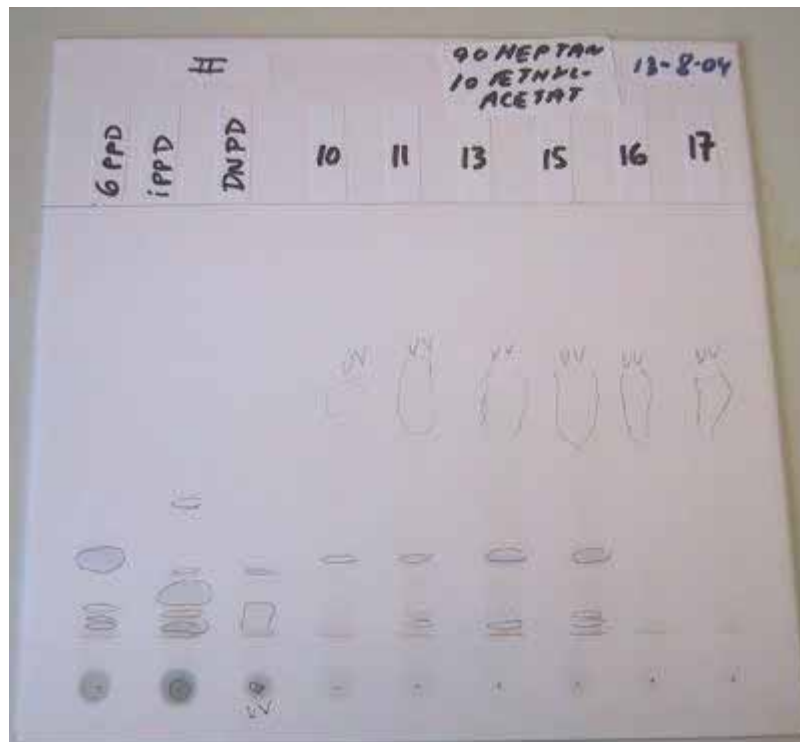
Stof	Antal prøver
Fluoranthen	21
Pyren	21
Benzo(a)fluoren	0
Benz(a)anthracen	20
Chrysen	21
Benzo(b+j+k)fluoranthen	20
Benzo(e)pyren	21
Benzo(a)pyren	21
Indeno(1,2,3-cd)pyren	16
Benzo(ghi)perylene	21
Dibenz(ah)anthracen	4
Dibenz(aj)anthracen	0
Anilin	0
p-Phenylendiamin	0
N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (6PPD)	21
N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD)	18
N,N'-diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD)	9
1-naphthyl-phenyl-amin (PAN)	1
N,N'-di-beta-naphthyl-p-phenylendiamin (DNPD)	0

For at opnå en vurdering af den relative forekomst med henblik på udvælgelse af dækprøver til yderligere undersøgelser blev prøverne tilsat intern standard. Den relative forekomst præsenteret som det chromatografiske signal (areal under top) divideret med signalet for den interne standard er for udvalgte PAH'er vist i Tabel 3.2. De mest flygtige blandt de undersøgte PAH'er, fluoranthen og pyren (molekylvægt 202), forekommer i højeste koncentrationer. Dibenz(ah)anthracen er identificeret i 4 ud af de 21 prøver. Benzo(a)fluoren og dibenz(aj)anthracen er ikke detekteret i nogen af de undersøgte prøver.

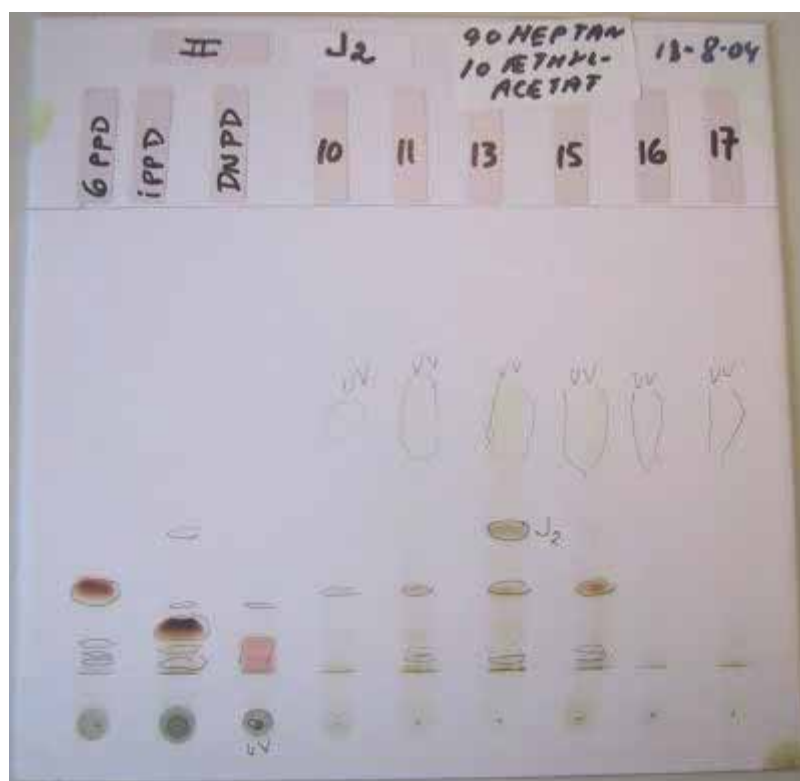
Følgende aromatiske aminer blev endvidere detekteret i dækekstrakterne: 6PPD, IPPD, DPPD, PAN. Den dominerende komponent var 6PPD, mens IPPD forekom i de fleste prøver og gav anledning til højere signal end 6PPD i enkelte prøver.

### 3.2.2 TLC analyser, resultater

Resultaterne af den tyndlagschromatografiske screening overensstemmer med resultaterne fra GC/MS screeningen, både med hensyn til koncentrationsniveau og stofidentitet. Der blev i alt foretaget 13 screeninger ved TLC. Billederne nedenfor viser eksempel på tyndtlagschromatografisk analyse.



TLC-screening for aromatiske aminer før jodfremkaldelse



TLC-screening for aromatiske aminer efter jodfremkaldelse



### 3.3 Kvantitative analyser

#### 3.3.1 Udvalgelse af dæk til kvantitative analyser

På baggrund af de indledende screeningsundersøgelser blev følgende prøver udvalgt til kvantitative målinger af dækmaterialets indhold af PAH'er og aromatiske aminer.

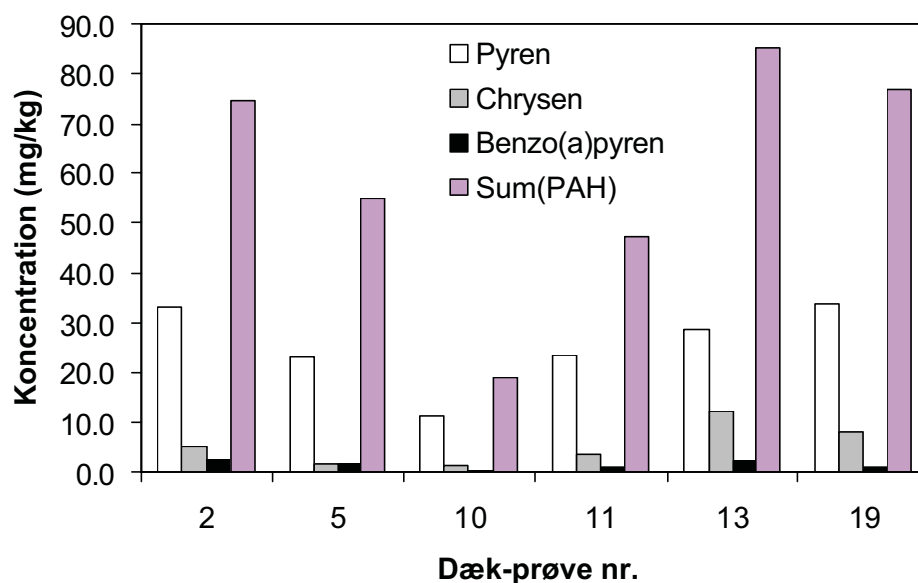
Tabel 3.3. Udvalgte prøver til kvantitativ analyse

Prøvebetegnelse	Prøvenummer
Continental lastvogn, brugt, slidbane	2
Ergofloor faldunderlagsflise, ny	5
Roadstone, personv. Brugt, sidebane	10
Roadstone, personv. Brugt, slidbanen	11
Nokia, personv. Nyt, slidbanen	13
Barum Brilliant, personv. Brugt, slidbanen	19

#### 3.3.2 Resultater

De kvantitative resultater for indholdet af PAH og aromatiske aminer i dæk er præsenteret i Tabel 3.4.

Resultater for tre udvalgte PAH'er, pyren, chrysen og benzo(a)pyren samt summen af PAH'er er afbildet grafisk på Figur 3.2.



Figur 3.2. Koncentrationer af udvalgte PAH'er samt summen af alle målte PAH'er i 6 prøver af dækmaterialer udvalgt til kvantitativ analyse.

De kvantitative undersøgelser bekræfter at de dominerende PAH'er er de typer der har en forholdsvis lav molekylvægt. Alene pyren udgør typisk ca. 50 % af den samlede mængde målte PAH'er. Den højeste koncentration af PAH ses i et nyt personvognsdæk (prøve 13). Laveste koncentration ses i sidebanegummi fra et brugt personvognsdæk (prøve 10).

De aromatiske aminer er til stede i langt større mængde hvilket ikke er overraskende eftersom disse stoffer tilsættes dækmaterialer for at modvirke nedbrydning. Den dominerende komponent er generelt 6PPD, men også IPPD forekommer i forholdsvis store mængder. Den højeste koncentration af

6PPD ses i et nyt personvognsdæk (prøve 13). De laveste koncentrationer af aminer ses i en faldunderlagsflise (prøve 5).

Tabel 3.4. Fundne værdier for indhold af enkelkomponenter i dækmateriale (mg/kg)

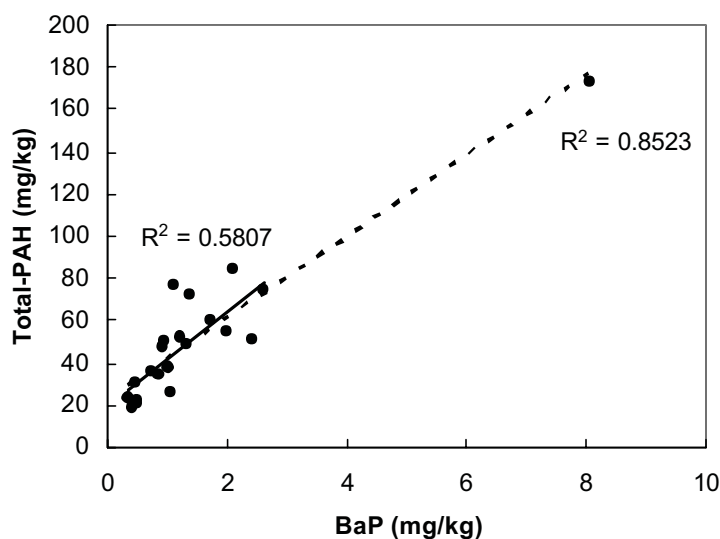
Prøvenr.	2	5	10	11	13	19	Detektionsgrænse
Fluoranthen	15,4	10,6	2,1	4,7	16,0	13,4	0,02
Pyren	33,2	23,2	11,4	23,6	28,8	34,0	0,02
Benz(a)fluoren	IP	IP	IP	IP	IP	IP	0,02
Benz(a)-antracen	0,9	1,2	0,2	1,0	IP	0,8	0,07
Chrysen	5,3	2,0	1,4	3,7	12,3	8,2	0,07
Benz(b+j+k)fluoranthena	2,1	3,0	0,3	1,9	1,9	1,7	0,04
Benz(e)pyren	5,9	4,1	0,9	3,8	9,6	9,2	0,04
Benz(a)pyren	2,6	2,0	0,4	0,9	2,1	1,1	0,06
Dibenz(a,j)anthracen	IP	IP	IP	IP	IP	IP	0,13
Dibenz(a,h)anthracen	0,8	IP	IP	IP	1,3	IP	0,13
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	1,0	1,4	0,2	0,7	2,0	1,1	0,08
Benz(ghi)perylene	7,3	7,0	2,1	6,9	10,7	7,0	0,15
DPPD	0,0	7,7	IP	IP	1,2	37,6	1 <sup>b</sup>
6PPD	259,0	235,7	1957,3	1297,3	2477,6	262,6	1 <sup>b</sup>
IPPD	340,6	3,6	39,2	19,5	3,2	355,5	1 <sup>b</sup>
PAN	IP	4,3	IP	IP	IP	IP	1 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Benz(b+j+k)fluoranthen betegner summen af benz(b)fluoranthen, benz(j)fluoranthen og benz(k)fluoranthen.

<sup>b</sup>Detektionsgrænserne for de aromatiske aminer er baseret på ikke-opkoncentrerede prøver eftersom instrumentets kapacitet overskrides hvis disse stoffer analyseres efter opkoncentrering. "IP" betyder "ikke påvist"

Det antages ofte at benz(a)pyren er en relevant PAH-indikator. For at undersøge om dette er gældende for dækmaterialers indhold af PAH, er der gennemført en statistisk undersøgelse af sammenhængen mellem benz(a)pyren og øvrige PAH. I

Figur 3.3 er vist et plot af summen af koncentrationerne af analyserede PAH'er fra samtlige 21 prøver der er analyseret for PAH (Total-PAH) som funktion af de tilsvarende koncentrationer af benz(a)pyren. De viste korrelationer er statistisk signifikante ( $P < 0,005$ ;  $n = 20/21$ ) hvad enten den ene prøve (traktordæk) med meget højt PAH-indhold medtages eller udelades. Korrelationer mellem enkelte PAH-forbindelser og benz(a)pyren er ligeledes signifikante ( $P < 0,05$ ;  $n = 15-21$ ). Det må derfor konkluderes at benz(a)pyren er en brugbar PAH-indikator.



Figur 3.3. Korrelation mellem summen af PAH og benz(a)pyren. Den stiplede linie er en lineær regression baseret på alle tal, mens den optrukne linie er en lineær regression hvor prøven med højeste koncentrationer er udeladt. Se endvidere teksten.

### 3.4 Migrationsundersøgelser

#### 3.4.1 Udvalgelse af dæk til migrationsundersøgelser

På baggrund af de indledende screeningsanalyser blev følgende prøver udvalgt til migrationsundersøgelser for afgivelse af PAH'er og aromatiske aminer:  
**Udvalget er sket på baggrund af resultaterne fra screeningsanalyserne og de kvantitative resultater.**

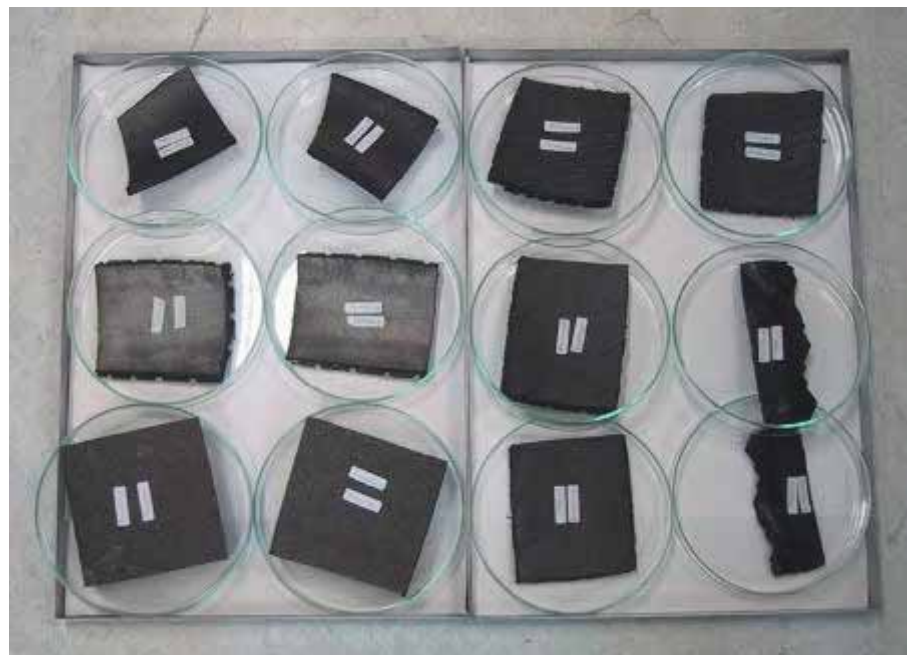
Tabel 3.5. Prøver udvalgt til migrationstests

Prøvebetegnelse	Prøvenummer
Continental lastvogn, brugt, slidbane	2
Ergofloor faldunderlagsflise, ny	5
Roadstone, personv. Brugt, sidebane	10
Roadstone, personv. Brugt, slidbanen	11
Nokia, personv. Nyt, slidbanen	13
Barum Brilliant, personv. Brugt, slidbanen	19

Med hensyn til fuldskalaforsøget blev det på et tidligt tidspunkt besluttet at det brugte traktordæk fra Pirelli skulle bruges.

##### 3.4.1.1 Forsøgsbeskrivelse

Et kendt fladeareal af prøven blev eksponeret med kunstig sved i en time ved 30 °C. Den kunstige sved blev fremstillet efter ISO 12870:1997 (E) "Øjenoptik, Brillestel, Grundlæggende krav og prøvningsmetoder pkt. 8.5.1.5 Artificial sweat solution. Sveden består af 50 g mælkesyre og 100 g natriumchlorid opløst i 900 ml vand svarende til kvalitet 3 i ISO 3696 og efterfyldt med vand til et slutvolumen på 1 liter. Fladeareal/volumen af kunstig sved ved eksponeringen lå på et forhold som fremgår af nedenstående Tabel 3.6. Da dækkene har forskelligt mønstre og geometrier, er forholdet afstemt, således at der kun sker en ensidig kontakt. Efter eksponeringen er gummioverfladen skyllet med kunstig sved og til sidst med destilleret vand med de i Tabel 3.6 anførte mængder. Forsøgene er gennemført med dobbeltbestemmelser.



## Kontaktforsøg med kunstig sved

De samlede fraktioner af kunstig sved og destilleret vand fyldes op til et slutvolumen på det i skemaet anførte, filtreres gennem filterpapir og ekstraheres med 2 gange 30-50 ml methylenchlorid. Methylenchloriden tørres over vandfrit natriumsulfat i 2 timer, og efter filtrering opkoncentreres methylenchloridopløsningen til et slutvolumen på 1 ml. Der tilsættes intern standard til første ekstrakt.

Tabel 3.6. Forsøgsbetingelser for migrationstests

Prøve Mærke	Prøvenr.	Vægt, g	Areal, cm <sup>2</sup>	Kontakt-sved, ml	Skylle-sved, ml	Skylle-vand, ml
Continental lastvogn. Brugt, slidbane	2	59,25	59,7	60	50	50
		61,61	65,8	60	50	50
Ergofloor faldunderlagsflise, ny	5	553,43	141,5	60	50	50
		532,32	137,8	60	50	50
Roadstone, personvogn. Brugt, sidebane	10	66,28	83,6	100-120	30	50
		60,74	80,0	100-120	30	50
Roadstone, personvogn. Brugt, slidbane	11	152,41	125,0	120	40	50
		167,25	135,1	120	40	50
Nokia, personvogn. Nyt, slidbane	13	179,90	125,4	200	50	50
		174,44	123,3	200	50	50
Barum Brilliant, personvogn. Brugt, slidbane	19	153,82	122,2	100	30	50
		151,53	116,9	100	30	50

De samlede fraktioner for hver prøve af kontaktsved, skyllesved og skyllevand filtreres gennem filterpapir for at fjerne evt. gummipartikler. Filtratet ekstraheres to gange med 30-50 ml methylenchlorid. Methylenchloridfasen tørres to timer over vandfrit natriumsulfat. Methylenchloridfasen filtreres fra natriumsulfaten og inddampes til et slutvolumen på 1 ml. Prøven analyseres for PAH og aromatiske aminer efter tilsætning af intern standard til første ekstrakt.

### 3.4.1.2 Resultater

Det opkoncentrerede ekstrakt blev kvantitativt analyseret for indhold af PAH'er og aromatiske aminer. Resultaterne af analyserne fremgår af nedenstående Tabel 3.7:

Tabel 3.7. Fundne værdier for migration af enkeltkomponenter (ng cm<sup>-2</sup>) med tilhørende detektionsgrænser (DL). Resultaterne er angivet som en middelværdi af to prøver ± 1 standardafvigelse.

Prøvenr.	2	5	10	11	13	19	DL
Fluoranthen	0,033 ± 0,012	0,029 ± 0,009	0,052 ± 0,009	0,033 ± 0,004	0,277 ± 0,074	0,049 ± 0,006	0,0006
Pyren	0,036 ± 0,020	0,032 ± 0,006	0,082 ± 0,039	0,059 ± 0,008	0,487 ± 0,021	0,066 ± 0,008	0,0009
6PPD	0,948 ± 0,120	5,083 ± 0,232	19,267 ± 8,678	44,101 ± 32,277	49,496 ± 20,282	0,735 ± 0,063	0,005
IPPD	5,817 ± 0,187	0,502 ± 0,035	0,401 ± 0,042	IP	0,118 ± 0,167	10,197 ± 0,773	0,005

"IP" betyder "ikke påvist"

Tabel 3.7 viser at der er fundet målelige mængder af:

- Fluoranthen
- Pyren
- 6PPD
- IPPD

Øvrige PAH'er samt aromatiske aminer blev ikke detekteret.

Resultaterne viser at der sker en væsentlig større migration af de mere vandopløselige aminer sammenlignet med PAH'erne. Dette kan ikke kun tilskrives et højere indhold af aminer i dækkene, men også at de aromatiske aminer som tidligere nævnt er mere vandopløselige end PAH'erne som følge af at de indeholder to kvælstofatomer.

### 3.4.2 Fuldskalaforsøg

#### 3.4.2.1 Forsøgsbeskrivelse

Traktordækket blev efter udtagning af prøve til kvantitativ analyse for PAH'er og aromatiske aminer placeret i en flisebelagt solgård. Solgården var placeret på en grund i Højbjerg, syd for Århus ca. 35 m fra en meget lidt trafikeret vej, idet der stort set ikke er gennemgående trafik på grund af færdselshindringer i form af "bump" i den ene ende af vejen. Det er således først og fremmest vejens beboere der bruger vejen.

Gummimateriale fra dette dæk blev analyseret kvantitativt med hensyn til indhold af PAH'er og aromatiske aminer. Resultaterne heraf er vist i Tabel 3.8.

Tabel 3.8. Indhold af PAH og aromatiske aminer i Pirelli traktordæk.

Stof	Koncentration Mg/kg
Fluoranthen	37,4
Pyren	75,6
Benz(a)anthracen	2,8
Chrysen	4,1
Benzo(b+j+k)fluoranthen	8,0
Benzo(e)pyren	10,3
Benzo(a)pyren	8,1
Indeno(1,2,3-cd)pyren	4,4
Benzo(ghi)perylene	21,5
? (PAH)	172,7
N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (6PPD)	535,8
N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD)	5,9
N,N'-diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD)	36,4

Traktordækket blev fyldt med sand til ca. 15 cm fra øverste kant. Der blev udtaget en blindprøve af sandet inden forsøgets start. Halvdelen af sandkassen var overdækket med folie med det formål at kunne udtage referenceprøver der ikke var påvirket af nedbør.



Forsøgsopstilling til fuldskalaforsøg

Herefter blev der udtaget prøver af sandet til analyse for PAH-afgivelse og afgivelse af aromatiske aminer. Prøverne blev udtaget ved kanten af traktordækket hvor der var tydelige mærker fra dryp af vand fra dækket.

Der blev udtaget ca. 500 g sand til analyser.

Der blev foretaget i alt tre prøvetagninger. Forsøget blev igangsat 4. juli 2004, og der blev udtaget prøver den 11. juli, den 4. august og den 15. august 2004. Ved prøvetagning den 11. juli var folien blæst af hvorfor der ikke kunne udtages referenceprøve på denne dag. Perioden var usædvanlig regnfuld. Fra DMI er der indhentet oplysninger om nøjagtige regnmængder i forsøgsperioden. I hele perioden faldt der 84 mm regn målt på DMI's vejrstation 22361, renseanlægget, Viby J. Stationen ligger inden for en radius af 5 km fra Højbjerg. I den første eksponeringsperiode 4/7-11/7 2004 var nedbøren 56 mm. Fra 11/7-4/8 2004 var nedbøren 24 mm. I den sidste måleperiode faldt der 4 mm regn. Heraf faldt de 3,2 mm den 13/8, dvs. kort før prøvetagningen.

Påvirkning af sol og varme spiller også ind for migrationen. Dels kan solen fotokemisk påvirke de migrerende stoffer, dels vil varme fremme migrationen af såvel PAH som aromatiske aminer.

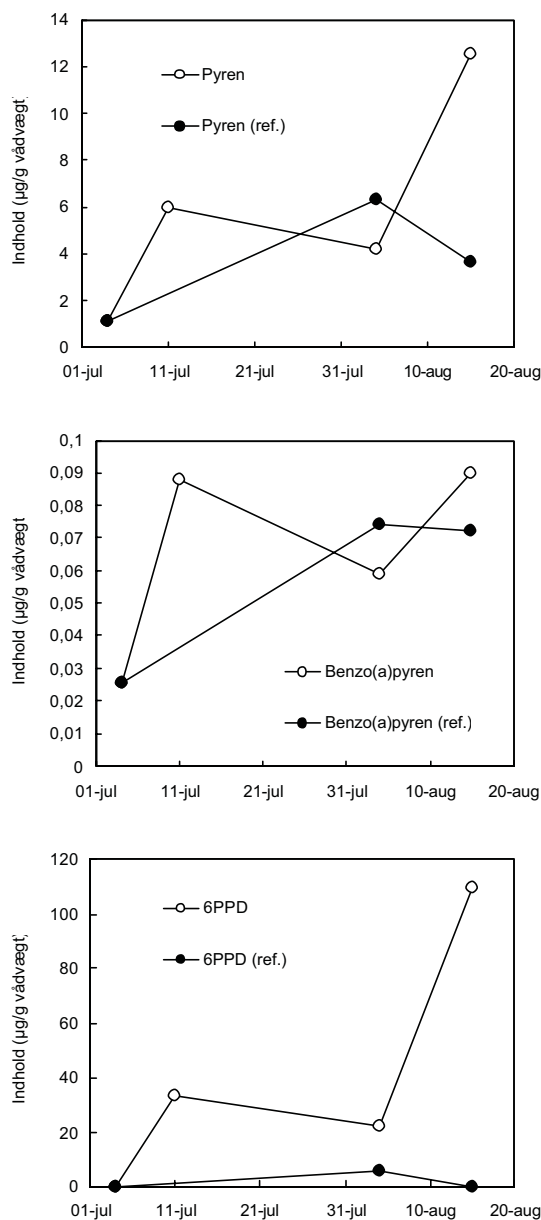
Resultatet af analyserne fremgår af nedenstående Tabel 3.9:

Tabel 3.9. Fundne værdier for indhold af enkeltkomponenter i sand ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  (vådvægt)) med tilhørende detektionsgrænser (DL).

	Ref start	Prøve 11/7	Prøve 4/8	Ref. 4/8	Prøve 15/8	Ref. 15/8	DL
Fluoranthen	1,67	3,78	2,76	5,40	10,12	2,89	0,002
Pyren	1,12	6,01	4,20	6,31	12,57	3,64	0,004
Benz(a)anthracen	0,25	0,42	0,33	0,47	1,02	0,50	0,008
Chrysen	1,42	1,15	1,08	1,71	2,27	1,96	0,008
Benz(b+j+k)fluoranth en	0,10	0,19	0,15	0,22	0,25	0,22	0,002

	Ref start	Prøve 11/7	Prøve 4/8	Ref. 4/8	Prøve 15/8	Ref. 15/8	DL
Benz(e)pyren	0,06	0,11	0,07	0,13	0,18	0,14	0,002
Benz(a)pyren	0,03	0,09	0,06	0,07	0,09	0,07	0,002
Dibenz(ah)anthracen	IP	IP	0,01	IP	IP	0,01	0,001
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,02	0,06	0,05	0,05	0,08	0,05	0,001
Benz(ghi)perylene	0,03	0,12	0,09	0,12	0,15	0,11	0,001
6PPD	IP	33,44	21,91	5,88	109,84	IP	0,1
IPPD	IP	2,47	0,71	0,43	4,56	IP	0,1

Som illustration af den tidlige udvikling i koncentrationen af PAH'er og aromatiske aminer i sandet er resultater for hhv. pyren, benzo(a)pyren og 6PPD præsenteret i Figur 3.4 A-C.



Figur 3.4 A-C. Tidsmæssig udvikling i koncentrationen af udvalgte PAH'er samt 6PPD i sand. ○ repræsenterer prøver af sand der er eksponeret for regnvand, mens ● repræsenterer prøver fra overdækket sand (ref.).

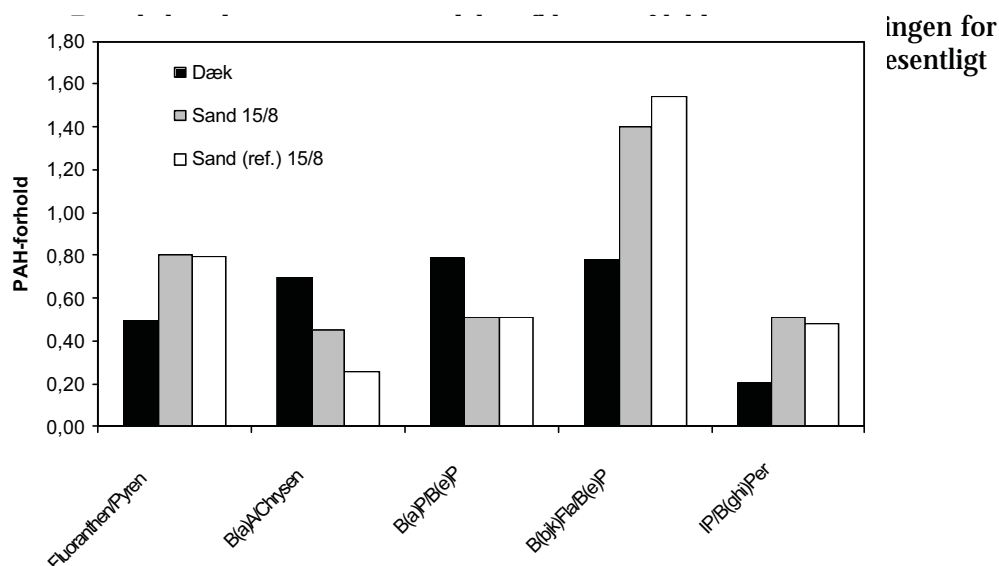
Som det fremgår, sker der i alle tilfælde en stigning i koncentrationen af PAH'er og aromatiske aminer i forhold til startkoncentrationen. Det var som forventeligt ikke muligt at detektere aminer i det ueksponerede sand udtaget ved forsøgets start. For PAH'er sker der en stigning i koncentration både for den del af opstillingen der ikke er tildækket, og for referencesandet.

Der er principielt 3 mulige kilder til PAH i sandprøverne: afgivelse fra dækket, atmosfærisk tørdeposition og atmosfærisk våddeposition (regnvand).

Det faktum at der observeres en stigning i både tildækket sand og fritlagt sand, indikerer at indholdet af PAH ikke alene kan tilskrives udvaskning fra bildækket forårsaget af regnvand, ligesom stigningen heller ikke alene kan tilskrives våddeposition fra atmosfæren.

Yderligere information vedrørende PAH-kilder kan udledes af forholdene mellem PAH'er med samme molekylvægt og dermed omtrent samme flygtighed og vandopløselighed. I Figur 3.5 er afbildet forhold mellem fluoranthen og pyren, benz(a)anthracen og chrysen, benzo(a)pyren og benzo(e)pyren, benzo(b+j+k)fluoranthen og benz(e)pyren samt indeno(1,2,3-cd)pyren og benzo(ghi)perylen. Det ses at forholdene for dækmaterialet generelt afviger fra forholdene for sandprøverne der til gengæld er sammenlignelige hvis der ses bort fra forholdet mellem benz(a)anthracen og chrysen. Hvis afgivelse fra dækket var den dominerende kilde, skulle PAH-forholdene for sand afbildet i Figur 3.5 være sammenlignelige med PAH-forholdene for dækket. Det ses tydeligt at dette ikke er tilfældet. Det skal her bemærkes at usikkerheden på PAH-forholdene målt på samme prøve er meget lille da en del usikkerheder (fx på oprensning) udgår. Resultaterne i Figur 3.5 underbygger vurderingen af at PAH-indholdet i sandet primært må tilskrives deposition og kun i ringe grad kan skyldes afgivelse fra dækket.

På baggrund af de samlede forsøgsresultater vurderes det at atmosfærisk tørdeposition er den væsentligste PAH-kilde.



Figur 3.5. Sammenligning af forhold mellem beslægtede PAH'er for traktordæk og sandprøver udtaget den 15/8. Sand (ref.) er overdækket sand.



For de to aromatiske aminer der er identificeret i sandet, 6PPD og IPPD, ligger koncentrationerne i det åbent eksponerede sand i alle tilfælde væsentligt højere end koncentrationerne i referencesandet. Sammenholdt med at der ikke kan forventes nogen signifikant deposition af disse stoffer fra atmosfæren, må det konkluderes at aromatiske aminer udvaskes til sandet fra dækket under påvirkning af regn og varme. Dette er en logisk følge af at stofferne er mere vandopløselige end PAH, og at stofferne vil forventes at have høj koncentration på eller nær overfladen af dækmaterialet.

# 4 Sundhedsvurdering

## 4.1 Introduktion

I dette afsnit er potentielle sundhedsmæssige effekter fra stoffer fra brugte bildæk vurderet. Vurderingen er baseret på forsøg og analyser der er udført i fase 1 af projektet, og som er beskrevet i kapitel 3.

Der er i vurderingerne fokuseret på blebørn og andre mindre børn der leger i sandkasser som den gruppe der oftest udsættes for stoffer der kan afgives fra bildæk.

For hvert af de identificerede og kvantificerede stoffer er der indsamlet oplysninger om stoffernes identitet såvel som kemiske og fysiske egenskaber. Dette vil omfatte data for tilstandsform, smelte- og kogepunkt, massefylde, damptryk og opløselighed.

Der er gennemført en litteratursøgning i den åbne litteratur. Der er primært lagt vægt på at finde data relateret til hudoptagelse og oral indtagelse. De vigtigste resultater, effekter og eksponeringer er gengivet. Målet har været at finde data for NOAEL/LOAEL (NO or LOw Adverse Effect Levels) for de udvalgte stoffer eller andre relevante oplysninger. Der er lagt vægt på at finde oplysninger om langtidseffekter, primært kræftfremkaldende effekter.

### 4.1.1 Scenarier

Det er valgt at opstille de to følgende scenarier med henblik på at beskrive de eksponeringer som børn kan blive udsat for:

- A. Et scenarie hvor blebørn har hudkontakt med dækket. Det er forudsat at dele af barnets arme, hænder, ben og fødder er eksponeret en time dagligt, og at det eksponerede areal er  $200 \text{ cm}^2$ . Som et "worst case" scenario er valgt et blebarn på 10 kg.
- B. Et scenarie hvor blebørn spiser sand der er forurenede med stoffer fra dækkene. Det er antaget at et lille barn i værste tilfælde kan spise op til 10 gram sand dagligt.

Scenarierne er opstillet i overensstemmelse med EU's Technical Guidance Document (TGD, 2000).

Eksponeringen fra scenarie A er beregnet ud fra:

Optagelse pr. dag pr. kg legemsvægt =  $[M * A * T * F] / \text{lgv.}$  (formel 1)

- Lgv.: Legemsvægt (kg)  
M: Mængde af stof der er migreret ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ )  
A: Hudareal der er i kontakt med sand ( $\text{cm}^2$ )  
T: Eksponeringstid pr. dag (timer)  
F: Fraktion I der optages

Formel 1 kan blive reduceret til:

Optagelse pr. dag pr. kg legemsvægt (mg/kg)

$$= M * F * 20 \text{ (mg/kg) (formel 2)}$$

Eksposering fra scenario B er beregnet ud fra:

Indtagelse pr. dag pr. kg legemsvægt. =  $[C * W * F] / \text{lgv.}$  (formel 3)

Lgv.: Legemsvægt (kg)

C: Koncentration i sand (mg/kg)

W: Vægt af indtaget sand (gram)

F: Fraktion der optages

Indtagelse pr. dag pr. kg legemsvægt =  $C * F * 0,001 \text{ (mg/kg) (formel 4)}$

Variablerne M og C i formel 2 og 4 er målt (se kapitel 3). Variablen F - andelen der optages gennem huden - i scenario A er sat til 10 % hvis  $\log K_{ow}$  er højere end 4 og ellers 100 %. For scenario B er F sat til 100 % i alle tilfælde (TGD, 2003).

Baseret på disse to scenarier er det muligt at udpege potentielle sundhedsmæssige risici for blebørn og mindre børn når der bruges kasserede bildæk på en legeplads.

#### 4.1.2 Identificerede stoffer

I analysen af sand der har været eksponeret for et kasseret traktordæk, er følgende stoffer blevet identificeret:

- Fluoranthen
- Pyren
- 6PPD
- IPPD
- Benzo(a)anthracen
- Chrysen
- Benzo(b+j+k)fluoranthen
- Benzo(e)pyren
- Benzo(a)pyren
- Dibenz(ah)anthracen
- Indeno(1,2,3-cd)pyren
- Benzo(ghi)perylene

I migrationstestene er følgende stoffer blevet identificeret:

- Fluoranthen
- Pyren
- 6PPD
- IPPD

De første fire stoffer der er blevet fundet i sand, er også fundet i migrationsforsøgene. Disse er de vigtigste og vil blive vurderet med hensyn til hudpåvirkning, optagelse gennem huden og ved oral indtagelse. De er

vurderet i afsnit 4.2. Benzo(a)pyren er ligeledes medtaget da dette stof betragtes som en markør for PAH-forbindelser.

De andre stoffer er fundet i relativt små mængder i sand (kapitel 3). Disse stoffer er vurderet med hensyn til oral indtagelse, og den potentielle sundhedsmæssige effekt fra denne gruppe stoffer er sammenlignet med de fire væsentligste stoffer. Vurderingen af dette findes i afsnit 4.3.

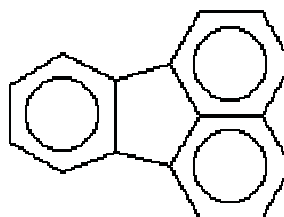
## 4.2 Udvalgte stoffer

I dette afsnit beskrives stoffer der både er fundet i migrationstestene og i analyser af sand.

### 4.2.1 Fluoranthen

#### 4.2.1.1 Identitet

Navn	Fluoranthen
CAS-nr.	206-44-0
EINECS nr.	205-912-4
Molekylformel	$C_{16}H_{10}$
Molekylstruktur	



Molvægt	202,26 gram/mol
Synonymer	1,2-(1,8-Naphthalenediyl)benzen 1,2-(1,8-Naphthylene)benzen 1,2-Benzacenaphthene Benzen, 1,2-(1,8-naphthalenediyl)- Benzen, 1,2-(1,8-naphthylene)- Benzo(jk)fluorine

Fluoranthen findes som lysegule nåle eller skæl. Stoffet har et smeltepunkt på 111 °C, et kogepunkt på 375 °C og en massefylde på 1,252 ved 0/4 °C (Lide 1995; ATSDR 1990).

Fluoranthen er stort set uopløseligt i vand (IARC, 1983), men opløseligt i alkohol, ether, benzen og eddikesyre (Lide, 1995). Stoffet har et damptryk på  $1,9 \times 10^{-3}$  mm Hg ved 25 °C og en  $\log K_{ow}$  på 5,2 (U.S. EPA, 1987).

#### 4.2.1.2 Fundne mængder

Af analyseresultaterne af sandet fremgår det at der blev fundet 1,7 µg fluoranthen pr. kg. Efter eksponering i 2 måneder var indholdet af fluoranthen 10,1 µg pr. kg. Det betyder at differencen på 8,4 µg pr. kg stammer fra dækket.

Fra migrationstestene viser resultaterne at omkring 0,05 ng / (cm<sup>2</sup> \*time) af stoffet har migreret for de fleste prøver. En prøve viste dog en migration på 0,28 ng / (cm<sup>2</sup> \*time).

#### 4.2.1.3 Stoffets funktion

Stoffet fluoranthen har ikke nogen teknisk funktion. Det er en komponent i højaromatiske olier der anvendes som blødgørere i gummiblandinger.

#### 4.2.1.4 Klassificering og grænseværdier

Fluoranthen er ikke klassificeret og medtaget i Annex 1 til 67/548/EEC-direktivet.

Der er ikke fundet nogen grænseværdier for stoffet.

#### 4.2.1.5 Sundhedsmæssige effekter

De sundhedsmæssige effekter er beskrevet i rapporten "Toxicity Summary for Fluoranthene" af Faust, 1993. Selvom denne rapport er relativt gammel, har en søgning i IRIS og HSDB ikke givet nyere resultater.

#### Akut toksicitet

Data for akut toksicitet for dyr omfatter:

- en oral test af LD<sub>50</sub> på 2.000 mg/kg for rotter
- en dermal LD<sub>50</sub> på 3.180 mg/kg for kaniner
- en intravenøs LD<sub>50</sub> på 100 mg/kg for mus

Disse data indikerer ikke nogen alvorlige sundhedsmæssige effekter i forhold til akut toksicitet.

Det har vist sig at fluoranthen kan forårsage fotosensibilisering, forstærke dannelse af ødemer fremkaldt af ultraviolet lys på huden af marsvin. Også øjenirritationer hos kaniner er blevet observeret.

Der er ikke blevet fundet data for indånding.

#### Subkronisk toksicitet

I et sub-kronisk studie (U.S. EPA, 1988) blev mus fodret med 0, 125, 250 eller 500 mg/kg pr. dag i 13 uger. Ved doser på 250 mg/kg blev der konstateret nyreskader, forøget vægt af lever og forøget enzymniveau i leveren. Disse effekter blev også konstateret ved doser på 125 mg/kg, men ved dette niveau var der ikke statistisk signifikans for at skaderne var blivende.

På baggrund af dette studie blev værdier for NOAEL og LOAEL fastsat til:

NOAEL: 125 mg/kg/dag

LOAEL: 250 mg/kg/dag

For at nå frem til en sub-kronisk referencedosis, RfD blev der brugt en usikkerhedsfaktor på 300, en faktor 10 for artsvariation og en faktor 3 for manglende data for reproduktionstoksicitet og manglende anden dyreart.

RfD, sub-kronisk, oral: 0,4 mg pr. kg pr. dag.

Det var ikke muligt at fremskaffe data om indånding og hudoptagelse.

#### Kronisk toksicitet

Fluoranthen er ikke klassificeret som kræftfremkaldende for mennesker på grund af manglende data for mennesker og utilstrækkelige data fra dyreforsøg.

De organer der primært påvirkes, er nyrer og lever. Oplysninger om skader på andre organer blev ikke fundet.

Den sub-kroniske test er blevet brugt til at fastlægge en referencedosis for kroniske skader. Der blev brugt en sikkerhedsfaktor på 3.000 - de samme faktorer som ved det sub-kroniske forsøg og en faktor 10 for at anvende et sub-kronisk forsøg.

RfD, kronisk, oral: 0,04 mg pr. kg pr. dag = 40 µg pr. kg pr. dag

I IRIS er det anført at værdien for RfD betragtes som værende behæftet med en høj usikkerhed, dels på grund af en vis usikkerhed ved selve testen dels nogen usikkerhed på grund af manglende data.

I nogle forsøg er dyrene blevet malet med en fluoranthen-opløsning. Resultaterne viste ikke udvikling af hudkræft. Disse forsøg er anset for usikre da man ikke observerede nogen form for øget kræftforekomst og da grupperne af forsøgsdyr var meget små.

#### 4.2.1.6 Eksponeringsscenarioer

Ved indtagelse er det antaget at 100 % af stoffet optages (F), og ved hudkontakt antages en optagelse på 10 % da stoffet har en høj log  $K_{ow}$  (5.2).

Et barn vil ved indtagelse blive udsat for:

$$\begin{aligned}\text{Indtagelse pr. dag pr. kg lgv.} &= C * F * 0,001 \\ &= 10,1 \mu\text{g/kg} * 1 * 0,001 \\ &= 0,01 \mu\text{g/kg}\end{aligned}$$

Ved hudpåvirkning antages det at optagelsen vil være:

$$\begin{aligned}\text{Optagelse pr. dag. pr. kg lgv.} &= M * F * 20 \\ &= 0,28 \text{ ng/kg} * 0,1 * 20 \\ &= 0,56 \text{ ng/kg}\end{aligned}$$

#### 4.2.1.7 Vurdering

Udsættelse for stoffet fluoranthen medfører en potential sundhedsmæssig risiko ved langvarig udsættelse. Dette er baseret på forsøg med mus hvor skader på lever og nyrer er blevet observeret. Baseret på den tilgængelige litteratur fremgår det at fluoranthen er et stof der ikke forårsager akutte effekter eller irritationer.

Der er fundet en referencedosis på 40 µg pr. kg lgv. pr. dag for indtagelse. Sammenlignet med dette giver scenarierne:

- Indtagelse for børn vil ikke overstige 0,01 µg pr. kg lgv. pr. dag
- Optagelse gennem huden for børn vil ikke overstige 0,0005 µg pr. kg lgv. pr. dag.

Sammenlignet med NOAEL vil sikkerhedsmarginen (MOS) være mere end en million.

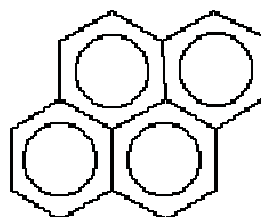
## Konklusion

Det kan konkluderes at den potentielle sundhedsmæssige risiko forårsaget af fluoranthen er yderst minimal.

### 4.2.2 Pyren

#### 4.2.2.1 Identitet

Navn	Pyren
CAS-nr.	129-00-0
EINECS nr.	204-927-3
Molekylformel	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
Molekylstruktur	



Molvægt	202,26 gram/mol
Synonymer	Benzo(def)phenanthren CCRIS 1256 Pyren [German] beta-Pyren

Ren pyren er farveløse krystaller med et smeltepunkt på 151 °C og et kogepunkt på 404 °C. Massefylden af stoffer er 1,271 gram/cm<sup>3</sup> ved 23 °C (Lide, D.R. 1995).

Damptrykket for stoffet er  $8,92 \cdot 10^{-5}$  mmHg ved 25 °C (Piat, 1996).

Fordelingskoefficienten log K<sub>ow</sub> er 4,88 (Hansch et al., 1995) og opløseligheden i vand 0,135 mg/liter ved 25 °C (Mackay and Shiu, 1977). Pyren er opløseligt i alkohol, ether, benzen, carbondisulfid og toluen.

#### 4.2.2.2 Fundne mængder

Analyseresultaterne for sandprøverne viste at sandet indeholdt 1,1 µg pyren pr. kg. Efter eksponering i 2 måneder var indholdet af pyren på 12,6 µg pr. kg. Dette betyder at differencen på 11,5 µg pr. kg stammer fra gummidækket.

Migrationstestene viser at omkring 0,06 ng / (cm<sup>2</sup> \*time) af stoffet har migreret fra de fleste prøver. En prøve viste en migration på 0,49 ng / (cm<sup>2</sup> \*time).

#### 4.2.2.3 Stoffets funktion

Pyren har ingen teknisk funktion i produktet. Det er en komponent i høj-aromatiske olier der anvendes som blødgørere i gummiblandinger.

#### 4.2.2.4 Klassificering og grænseværdier

Pyren er ikke klassificeret og medtaget i Annex 1 til 67/548/EEC-direktivet.

OSHA (1994) angiver en grænseværdi i arbejdsmiljøet på 0,2 mg pr. m<sup>3</sup> for 8 timer.

#### 4.2.2.5 Sundhedsmæssige effekter

##### Akut toksicitet

Kun få data om akut toksicitet er fundet. Disse viser at pyren er svagt irriterende og kan være sundhedsskadelig ved indtagelse.

Kanin, hud, 24 timer	500 mg, Mild irritation	Marhold, 1972
Rotte, indtagelse, LD <sub>50</sub>	2.700 mg/kg	Gigiena Truda, 1971
Mus, indtagelse, LD <sub>50</sub>	800 mg/kg	Gigiena Truda, 1971
Kanin, indånding, LC <sub>50</sub>	170 mg/m <sup>3</sup>	Gigiena Truda, 1971

Af senere data fremgår det at pyren er hudirriterende (Lewis, 1996). Personer med eksisterende hudproblemer kan være mere modtagelige for påvirkninger af dampe fra kultjære (Mackison et al., 1981).

##### Sub-kronisk toksicitet

I IRIS-databasen er der anført et forsøg med mus over 13 uger (U.S. EPA, 1989). I forsøget er grupper af 20 hanner og 20 hunner fodret med 0, 75, 125 eller 250 mg/kg pr. dag. Nyreskader (nefropati) blev konstateret på alle dosisniveauer. Nyreskaderne blev beskrevet som minimale eller begrænsede for alle dosis-grupper. Baseret på resultaterne af dette forsøg blev NOAEL fastsat til 75 mg/kg pr. dag og LOAEL til 125 mg/kg pr. dag.

##### Kronisk toksicitet

Pyren er ikke klassificeret som kræftfremkaldende over for mennesker (klassifikation D) på baggrund af manglende data om mennesker og utilstrækkelige data fra dyreforsøg (U.S. EPA, 2000).

Data for kronisk toksicitet er baseret på det sub-kroniske forsøg beskrevet ovenfor (U.S. EPA, 1989). En usikkerhedsfaktor på 3.000 omfatter dels en faktor 10 for artsvariation, en faktor 10 for brugen af et sub-kronisk forsøg samt en faktor 3 for manglende forsøg i en anden dyreart samt manglende data for reproduktionstoksicitet. RfD er 0,03 mg/kg pr. dag, og værdien er vurderet til at være ret usikker.

Sammenlignet med ovenstående er den gennemsnitlige daglige indtagelse af pyren hos kvinder i Japan blevet estimeret til 0,98 ug/dag (Tamakawa K et al., 1987).

For at teste effekter efter hudkontakt blev en 0,3 % opløsning af pyren i benzen påført ryghuden af 40 mus to gange ugentligt (stamme, alder og køn er uspecificeret). Den længste observationsperiode var 680 dage. Der blev ikke konstateret ødelæggelser af huden. En 5 % opløsning af pyren blev ligeledes påført 3 gange ugentligt i et år til huden på mus der tidligere var behandlet med en tumor-irriterende dosis af benzo(a)pyren. Ingen hud-tumorer blev observeret (IARC, 1983).

#### 4.2.2.6 Eksponeringsscenarier

Ved indtagelse er det antaget at 100 % af stoffet optages (F), og ved hudkontakt antages en optagelse på 10 % da stoffet har en høj log K<sub>ow</sub> (4,9).

Et barn vil ved indtagelse blive udsat for:

$$\text{Indtagelse pr. dag pr. kg lgv.} = C * F * 0,001$$



$$= 12,6 \mu\text{g/kg} * 1 * 0,001$$

$$= 0,013 \mu\text{g/kg}$$

Ved hudpåvirkning antages det at optagelsen vil være:

$$\text{Optagelse pr. dag pr. kg lgv.} = M * F * 20 \text{ (mg/kg)}$$

$$= 0,49 \text{ ng/kg} * 0,1 * 20$$

$$= 0,98 \text{ ng/kg}$$

#### 4.2.2.7 Vurdering

Pyren er ikke klassificeret som kræftfremkaldende (klassifikation D). Der er ikke fundet data om andre effekter som fx reproduktion eller mutagenitet. Pyren kan være sundhedsskadelig ved indtagelse og svagt hudirriterende.

En referencedosis på 30  $\mu\text{g/kg}$  lgv. ved indtagelse er blevet estimeret. Sammenlignet med denne værdi er der ved de opstillede scenarier fundet:

- Indtagelse for børn vil ikke overstige 0,01  $\mu\text{g/kg}$  lgv. pr. dag
- Optagelse gennem huden vil ikke overstige 0,0001  $\mu\text{g/kg}$  lgv. pr. dag

Sammenlignet med NOAEL på 75 mg/kg pr. dag vil sikkerhedsmarginen (MOS) være mere end en million.

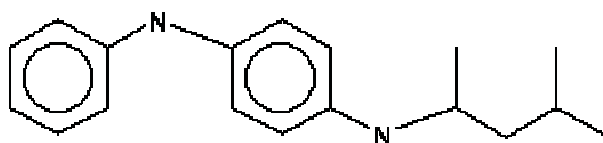
#### Konklusion

Det kan konkluderes at den potentielle sundhedsmæssige risiko forårsaget af pyren er yderst minimal.

#### 4.2.3 6PPD

##### 4.2.3.1 Identitet

Navn	1,4-Benzenediamin, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-
CAS-nr.	793-24-8
EINECS nr.	212-344-0
Molekylformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$
Molekylstruktur	



Molvægt	268,40 gram/mol
Synonymer	6PPD N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-phenylene-diamin Santoflex 13 Santoflex N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylene-diamin

6PPD er et violet fast stof ved stuetemperatur. Smeltepunktet er 50 °C (Lewis, 1997). I et datablad har Bayer AG angivet kogepunktet til 230 °C ved 13,3 hPa. Massefylden for stoffet er 1,07 g/cm<sup>3</sup> (Lewis, 1997).

Damptrykket er opgivet til 8,7 hPa ved 200 °C og til 93 hPa ved 300 °C (IUCLID, 2000).

Fordelingskoefficienten  $\log K_{ow}$  er estimeret til 5,4 (IUCLID, 2000).

Data for opløselighed er meget begrænsede. I vand kan der opløses 1,1 ppm. Opløselighed i andre medier er ikke fundet (IUCLID, 2000).

#### 4.2.3.2 Fundne mængder

Analyseresultaterne for referencesandprøverne viste at sandet ikke indeholdt 6PPD før kontakten med dækket i forsøget. Efter eksponering i 2 måneder var indholdet af 6PPD på 110 µg pr. kg.

Fra migrationstestene viser resultaterne en migration fra 0,74 ng / (cm<sup>2</sup> \*time) til 49,5 ng / (cm<sup>2</sup> \*time).

#### 4.2.3.3 Stoffets funktion

6PPD er tilsat gummiblandinger for at undgå ozonisering (oxidativ nedbrydning af gummi som følge af ozonpåvirkning fra atmosfæren).

#### 4.2.3.4 Klassificering og grænseværdier

6PPD er ikke klassificeret og medtaget i Annex 1 til 67/548/EEC-direktivet.

Der er ikke fundet nogen grænseværdier for stoffet.

#### 4.2.3.5 Sundhedsmæssige effekter

Informationer om 6PPD er fundet i et IUCLID datasæt og i databasen TOXNET.

#### Akut toksicitet

Der er angivet en række data for indtagelse og hudpåvirkning i IUCLID.

Den laveste dosis for LD<sub>50</sub>, indtagelse, rotte, er 2.500 mg/kg.

For hudkontakt er angivet værdier for LD<sub>50</sub> højere end 7.940 mg/kg for kaniner og LD<sub>0</sub> på 3.160-5.010 mg/kg.

Der er ikke angivet data for indånding.

Bayer har rapporteret nogle Draize-test hvor kaniner blev eksponeret i 24 timer og undersøgt efter 72 timer. En blanding af henholdsvis 12,5 mg 6PPD og 125 mg PPD i 0,5 gram vaseline forårsagede begrænsede irritationer, mens 25 mg 6PPD i 0,5 ml olivenolie forårsagede moderate irritationer. Nogle test viste også begrænsede øjenirritationer (IUCLID, 2000).

Ud fra de ovenstående data ses det at 6PPD ikke forårsager alvorlige akutte skader ved indtagelse eller hudkontakt. Stoffet kan være hudirriterende.

#### Sub-kronisk toksicitet

I et 13 ugers rotteforsøg blev dyrene dagligt fodret med 19, 75 og 188 mg/kg. Blodmangel i mild grad blev konstateret for rotterne i mellem- og højdosis grupperne. Reduktion i antallet af hvide blodlegemer blev konstateret i hunrotter for alle dosisniveauer. Forhøjelse af serum-proteiner og kolesterol samt

formindsket legemsvægt blev konstateret i mellem- og højdosisgrupperne (IUCLID, 2000).

#### Kronisk toksicitet

Data fra IUCLID indikerer at 6PPD er et potentielt sensibiliserende stof. Nogle personer der tidligere har været i kontakt med gummiprodukter, reagerede positivt i en test. En test omfattede 50 frivillige forsøgspersoner som blev testet med 50 % 6PPD i dimethylphthalat. I induktionsfasen viste 5 ud af 50 reaktioner, og i challenge-fasen viste 5 ud af 5 reaktioner.

I et toårigt forsøg med rotter blev de fodret med 8, 23 eller 75 mg/kg dagligt. Resultaterne viste reduceret legemsvægt for begge køn samt øget vægt af nyrer og milt for det højeste dosisniveau (Stevens et al., 1981).

I et andet forsøg blev rotter gennem 12 måneder fodret dagligt med 4, 20 eller 120 mg/kg. NOEL for kronisk toksicitet blev bestemt til 4 mg/kg baseret på fald i legemsvægt og ændringer i blodet for mellem- og højdosisgrupperne. En NOEL for mutationseffekter blev fastsat til at være mindst 120 mg/kg (IUCLID, 2000).

6PPD's egenskaber med hensyn til fosterskadende effekter og senere effekter der påvirker afkommets udvikling, er blevet undersøgt af et japansk farmaceutisk laboratorium. Forsøgene viste at NOAEL i forhold til reproduktions-skadende effekter er mindst 1.000 mg/kg.

- I et forsøg blev han- og hunrotter dagligt fodret med 40, 200 eller 1.000 mg/kg. Hannerne blev behandlet i 42 eller 49 dage hvoraf 28 dage var før parring. Hunnerne blev behandlet 14 dage før parring og indtil 7 dage efter befrugtning. Hverken fostrene eller forældrene blev påvirket. NOAEL for reproduktion og fosterudvikling blev fastsat til 1.000 mg/kg (Chihara et al., (1), 1998).
- I et lignende forsøg blev hunrotter fodret fra dag 7 til dag 17 i deres drægtighedsperiode. Ingen effekter på fostrene blev observeret, og NOAEL for moderdyr og fostre blev fastsat til 1.000 mg/kg (Chihara et al., (2), 1998).
- I et tredje lignende forsøg med rotter og deres afkom blev hunrotter fodret fra 7. dagen efter parring til 21. dagen efter fødslen. Der blev ikke observeret nogen effekter på afkommet, og NOAEL for udvikling af afkommet blev fastsat til 1.000 mg/kg (Chihara et al., (3) 1998).

#### 4.2.3.6 Eksponeringsscenerier

Ved indtagelse er det antaget at 100 % af stoffet optages (F). Ved hudkontakt antages en optagelse på 10 % da stoffet har en høj log  $K_{ow}$  (5,4).

Et barn vil ved indtagelse blive udsat for:

$$\begin{aligned}\text{Indtagelse pr. dag pr. kg lgv.} &= C * F * 0,001 \\ &= 110 \mu\text{g/kg} * 1 * 0,001 \\ &= 0,11 \mu\text{g/kg}\end{aligned}$$

Ved hudpåvirkning antages det at optagelsen vil være:

$$\text{Optagelse pr. dag pr. kg lgv.} = M * F * 20 \text{ (mg/kg)}$$

$$= 50 \text{ ng/kg} * 0,1 * 20$$

$$= 0,10 \text{ } \mu\text{g/kg}$$

#### 4.2.3.7 Vurdering

Stoffet 6PPD kan være irriterende ved hud- og øjenkontakt, og der er en potentiel risiko for sensibilisering ved hudkontakt. Stoffet har en lav akut giftighed ved indtagelse og hudkontakt.

Følgende data er fundet for kroniske skader:

NOEL for skader på blodet	4 mg/kg
NOEL for mutagene effekter	mere end 120 mg/kg
NOAEL for reproduktionsskader	mere end 1.000 mg/kg

Der er ikke fundet andre data for kroniske effekter, som fx kræftfremkaldende effekter.

Fra scenarierne er fundet:

- Indtagelse for børn vil ikke overstige 0,1  $\mu\text{g}$  pr. kg lgv. pr. dag
- Optagelse gennem huden for børn vil ikke overstige 0,1  $\mu\text{g}$  pr. kg lgv. pr. dag

Sammenlignet med NOEL på 4 mg/kg vil sikkerhedsmarginen (MOS) være mere end 10.000.

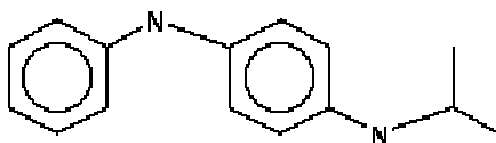
#### Konklusion

Det kan konkluderes at den potentielle sundhedsmæssige risiko forårsaget af 6PPD er minimal.

#### 4.2.4 IPPD

##### 4.2.4.1 Identitet

Navn	N-isopropyl-N'-phenyl-4-phenylenediamin
CAS-nr.	101-72-4
EINECS nr.	202-969-7
Molekylformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$
Molekylstruktur	



Molvægt	226,35 gram/mol
Synonyms	IPPD 1,4-Benzenediamin, N-(1-methylethyl)-N'-phenyl- 4-Isopropylaminodiphenylamin Santoflex 36

Stoffet IPPD er mørkegrå flager. Det har et smeltepunkt på 75 °C (Ashford, 1994). Kogepunktet er bestemt af Bayer AG til 161 °C ved 1 mmHg (IUCLID, 2000).

Massefylden er 1,07 g/cm<sup>3</sup> ved 20 °C. Damptrykket er 0.00093 hPa ved 50 °C og 2,1 hPa ved 180 °C. Log K<sub>ow</sub> er målt til 3,9 (IUCLID, 2000).

De eneste data for opløselighed der er fundet, er at IPPD er opløseligt i aromatiske opløsningsmidler og uopløseligt i vand.

#### 4.2.4.2 Fundne mængder

Sandet indeholdt ikke IPPD før kontakten med dækket. Efter eksponering i 2 måneder var indholdet af IPPD 4,6 µg pr. kg.

Resultaterne ved migrationstestene viser en migration på fra 0 til 10,2 ng/(cm<sup>2</sup> \*time).

#### 4.2.4.3 Stoffets funktion

IPPD er tilsat gummiblandinger for at undgå ozonisering (oxidativ nedbrydning af gummiet som følge af ozonpåvirkning fra atmosfæren).

#### 4.2.4.4 Klassificering og grænseværdier

IPPD er opført i Annex 1 til 67/548/EEC-direktivet med følgende klassificering:

Xn; R22-R43      Sundhedsskadelig; Farlig ved indtagelse - Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden

N; R50/53      Miljøfarlig; Giftig for organismer der lever i vand; Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet

Der er ikke blevet fundet nogen grænseværdier for stoffet.

#### 4.2.4.5 Sundhedsmæssige effekter

Oplysninger om IPPD er primært fundet i et IUCLID datasæt samt ved søgninger i TOXNET.

##### Akutte effekter

De følgende data er hentet fra IUCLID.

Adskillige test for LD<sub>50</sub> ved indtagelse er blevet rapporteret. Data varierer fra 555 til 1.620 mg/kg for rotter og fra 1.122 til 3.030 mg/kg for mus.

Ingen data for indånding blev fundet.

For hudkontakt er LD<sub>50</sub> for kaniner bestemt til mere end 7.500 mg/kg. En test vedrørende adsorption viste ingen hudgennemtrængelighed ved neddykning af ¼ af halen hos mus i en 50 % olieopløsning.

I en lappetest på frivillige forsøgspersoner viste det sig, at 20 ud af 50 fik hudirritationer efter gentagen hudkontakt. Dosisniveauet var ikke opgivet. Moderate øjenirritationer blev observeret på kaniner efter udsættelse for 100 mg i 24 timer.

##### Sub-kroniske effekter

I et indåndingsforsøg over 15 dage blev rotter eksponeret med 300-400 mg/m<sup>3</sup> i 2 dage (IUCLID). Observationer viste uændret legemsvægt, ændringer i nervesystemet samt leverskader.

I et andet forsøg blev rotter fodret i 90 dage med 0, 180, 360 eller 720 mg/kg. Lavere legemsvægt blev observeret i højdosis gruppen af hanner. I mellem- og højdosisgruppen af hanner samt i alle hunner blev forstørret lever konstateret. Forøget vægt af milt og nyrer blev konstateret i gruppen af hunner der fik den højeste dosis. En mild form for anæmi blev konstateret i mellem- og højdosisgrupperne. NOEL blev ikke fastsat ud fra de observerede ændringer i vægten af organer, mens en NOEL for hanner blev sat til 180 mg/kg.

Et 4 ugers forsøg omfattede dosisniveauerne 0, 500, 1.000, 1.750 og 2.500 mg/kg. Dyrearten var ikke angivet. Resultatet viste at ved niveauer på 1.000 mg/kg og derover sås fald i legemsvægt, effekter på blodet, ændringer i serumprotein samt forøget vægt af lever og milt. NOEL blev bestemt til omkring 500 mg/kg.

#### Kroniske effekter

I IUCLID er rapporteret test om sensibilisering. Mennesker med kontakt-dermatitis forårsaget af gummiprodukter reagerede positivt med IPPD i forskellige test.

Med hensyn til mutagene effekter er et stort antal Amest test blevet gengivet i CCRIS-databasen og i IUCLID - alle, bortset fra en test, viste negative resultater.

Test for kræftfremkaldende egenskaber og reproduktionsskadende egenskaber er ikke fundet.

IPPD er blevet testet med hensyn til reproduktionskadende effekter hos rotter. Hunrotter blev fra 6. til 15. drægtighedsdag fodret med dosisniveauer på 0, 12,5, 62,5 eller 125 mg/kg pr. dag. Testen fulgte OECD Guideline 414. Ved de to højeste dosisniveauer blev der konstateret fald i fødeindtagelse dag 6 til 9. Forøgede skader på fostrenes skelet blev observeret. Forsinkede udviklingsmæssige effekter konstateret ved dosisniveauerne 12,5 og 62,5 mg/kg blev ikke vurderet som blivende skader. Baseret på observationerne blev NOAEL for effekter på moderdyrene sat til 125 mg/kg. For effekter på fostrene er LOAEL sat til 125 mg/kg og NOAEL til 62,5 mg/kg pr. dag (IUCLID).

#### 4.2.4.6 Eksponeringsscenerier

Det er antaget, at 100 % af stoffet optages (F) både ved indtagelse og ved hudkontakt. Log  $K_{ow}$  er 3,9, og der kan derfor stilles spørgsmålstejn ved om hudoptagelsen burde sættes til mindre end 100 %.

Et barn vil ved indtagelse blive udsat for:

$$\begin{aligned}\text{Indtagelse pr. dag. pr. kg lgv.} &= C * F * 0,001 \\ &= 4,6 \mu\text{g/kg} * 1 * 0,001 \\ &= 4,6 \text{ ng/kg}\end{aligned}$$

Ved hudpåvirkning antages det at optagelsen vil være:

$$\begin{aligned}\text{Optagelse pr. dag pr. kg lgv.} &= M * F * 20 \text{ (mg/kg)} \\ &= 10,2 \text{ ng/kg} * 1 * 20 \\ &= 204 \text{ ng/kg}\end{aligned}$$

#### 4.2.4.7 Vurdering

IPPD kan være giftigt hvis det indtages i store mængder. Hudkontakt kan føre til sensibilisering. Data for langtidseffekter er kun fundet for reproduktionsskade.

tionseffekter. En NOAEL for moderdyr er bestemt til 125 mg/kg pr. dag, og for effekter på fostre er NOAEL sat til 62,5 mg/kg.

Værdien for NOAEL på 62,5 mg/kg kan sammenlignes med de to scenarier:

- Indtagelse for børn vil ikke overstige 5 ng pr. kg lgv. pr. dag
- Optagelse gennem huden for børn vil ikke overstige 200 ng pr. kg lgv. pr. dag

Ved sammenligningen viser det sig at sikkerhedsmarginen (MOS) er mere end 100.000.

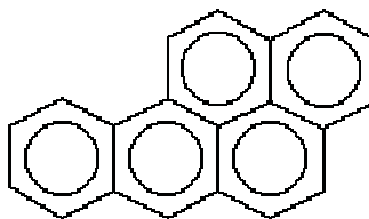
#### Konklusion

Det kan konkluderes at den potentielle sundhedsmæssige risiko er yderst minimal.

#### 4.2.5 Benzo(a)pyren

##### 4.2.5.1 Identitet

Navn	Benzo(a)pyren
CAS-nr.	50-32-8
EINECS nr.	200-028-5
Molekylformel	$C_{20}H_{12}$
Molekylstruktur	



Molvægt	252,32 gram/mol
Synonyms	Benzo(def)chrysen 3,4-Benzopyren 4,5-Benzpyren 6,7-Benzopyren

Benzo(a)pyren er svagt gule krystaller. Smeltepunktet er 179 °C, og kogepunktet er 310 °C ved 10 mm Hg. Massefylden er 1,351 g/cm<sup>3</sup>.

Fordelingskoefficienten for benzo(a)pyren  $\log K_{ow}$  er 5,97 (Hansch et al., 1995).

Damptrykket er meget lavt,  $5,5 \cdot 10^{-9}$  mm Hg ved 25 °C (ekstrapoleret værdi) (Murray J. J. et al., 1974).

Opløseligheden for benzo(a)pyren er 1,6 µg/liter ved 25 °C. Stoffet er opløseligt i aromatiske kulbrinter, såsom benzen, toluen og xylen, og er lidt opløseligt i alkoholer.

##### 4.2.5.2 Fundne mængder

Analyseresultaterne af sandet viste et indhold af benzo(a)pyren på 0,03 µg/kg før eksponering fra bildækket. Efter eksponering i 2 måneder var indholdet 0,09 µg/kg.

Benzo(a)pyren blev ikke fundet ved migrationsforsøgene til kunstig sved.

#### 4.2.5.3 Stoffets funktion

Stoffet benzo(a)pyren har ikke nogen teknisk funktion. Det er en komponent i højaromatiske olier der anvendes som blødgørere i gummiblandinger.

#### 4.2.5.4 Klassificering og grænseværdier

Benzo(a)pyren er opført i Annex 1 til 67/548/EEC-direktivet (29. tilpasning) med følgende klassificering:

Carc2; R45	Giftig; Kan fremkalde kræft
Mut2; R46	Giftig; Kan forårsage arvelige genetiske skader
Rep2; R60-61	Giftig; Kan skade forplantningsevnen. Kan skade barnet under graviditeten.
R43	Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden (medtaget i 29. tilpasning)
N; R50/53	Miljøfarligt; Giftig for organismer der lever i vand; Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet.

Den danske grænseværdi for polyaromatiske hydrocarboner (partikler, opløselige i benzen) er 0,2 mg/m<sup>3</sup> (At-vejledning C.0.1). OSHA angiver ligeledes en grænseværdi på 0,2 mg/m<sup>3</sup> (1994). Andre lande har lavere grænseværdier, som fx Norge, 0,04 mg/m<sup>3</sup> (1999), Polen 0,003 mg/m<sup>3</sup> (1999) og Finland 0,01 mg/m<sup>3</sup> (1999).

#### 4.2.5.5 Sundhedsmæssige effekter

Data for benzo(a)pyren er primært hentet fra SCF's rapport om polycykliske aromatiske hydrocarboner i fødevarer (SCF, 2002), HSDB, IRIS og andre databaser.

##### Akut toksicitet

Meget få data for akut toksicitet er fundet. I RTECS er fx fundet følgende:

TDL <sub>0</sub>	Rotte, intraperitonalt	40 mg/kg	(1968)
TDL <sub>0</sub>	Rotte, intraperitonalt	100 mg/kg	(1979)
TDL <sub>0</sub>	Mus, intraperitonalt	80 mg/kg	(1979)
TDL <sub>0</sub>	Rotte, indtagelse	100 mg/kg	(2001)

TDL<sub>0</sub> er laveste koncentration med giftig effekt.

##### Sub-kronisk toksicitet

I et 90-dages forsøg med rotter blev den kritiske effekt identificeret som ændringer i levervægt, og en NOAEL blev bestemt til 3 mg/kg (Kroese et al., 2001 and SCF, 2002).

I et andet forsøg med hanrotter blev disse fodret i 35 dage med henholdsvis 3, 10, 30 og 90 mg/kg lgv. Dette forårsagede forskellige immuntoksiske effekter, såsom formindskelse af brissel og lymfekirtler, fald i det absolutte og relative antal af B-celler i milten samt fald i antallet af røde og hvide blodlegemer. En NOAEL for immuntoksiske effekter for benzo(a)pyren er sat til 3 mg/kg lgv (De Jong et al., 1999).



#### Kronisk toksicitet

IARC (1987) har klassificeret stoffet som sandsynligvis kræftfremkaldende for mennesker (gruppe 2A) baseret på tilstrækkelig evidens hos dyr. I IRIS-databasen er det anført at U.S. EPA ligeledes har konkluderet at benzo(a)pyren er klassificeret B2: Sandsynligvis kræftfremkaldende for mennesker.

I en rapport fra RIVM (Baars et al., 2001) om revurdering af human-toksikologiske maksimalt tilladelige risikoniveauer er der givet forskellige data for benzo(a)pyren.

- RIVM opstillede et estimat for kræftrisiko ved indtagelse, CR(oral) for benzo(a)pyren på  $0,5 \mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{dag}$ . Dette er baseret på udvikling af tumorer i forskellige organer og væv (Kroese et al., 2001) i et 2-årigt forsøg med Wistar rotter. Resultatet er omregnet til en risikospecifik dosis (RSD) på  $0,05 \mu\text{g}/\text{kg} \cdot \text{dag}$ .
- Baseret på arbejdsrelateret udsættelse for PAH-blandinger har indånding ført til effekter i luftvejene for mennesker, og en LOAEL for ikke-kræftfremkaldende effekter er blevet estimeret til  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Blandt en række PAH'er er benzo(a)pyren blevet betragtet som geno-toksisk på baggrund af in vivo og in vitro forsøg. Positive resultater blev også fundet for bakterier (SCF, 2002).

Data fra dyr og mennesker vedrørende forplantning og skader på afkom er for utilstrækkelige til at foretage en risikovurdering. Selvom blivende effekter hos dyr i al almindelighed kun er observeret ved relativt høje doser af benzo(a)pyren, er der ikke blevet fastsat en NOAEL (SCF, 2002).

#### 4.2.5.6 Eksponeringsscenario

Kun scenariet vedrørende indtagelse er relevant da stoffet ikke blev fundet ved migrationsforsøgene.

Et barn vil ved indtagelse blive udsat for:

$$\begin{aligned}\text{Indtagelse pr. dag pr. kg lgv.} &= C \cdot F \cdot 0,001 \\ &= 0,09 \mu\text{g}/\text{kg} \cdot 1 \cdot 0,001 \\ &= 0,1 \text{ ng}/\text{kg}\end{aligned}$$

#### 4.2.5.7 Vurdering

Benzo(a)pyren er et stof der kan forårsage kræft såvel som genetiske og reproduktionsskadende effekter.

NOAEL blev estimeret til  $3 \text{ mg}/\text{kg lgv. pr. dag}$  i et sub-kronisk forsøg. Baseret på kræftrisiko ved indtagelse har RIVM estimeret en risikospecifik dosis (RFD) på  $50 \text{ ng}/\text{kg lgv. pr. dag}$ .

Sammenlignes analyseresultatet for sand med værdien for RFD, ses det at RSD er omkring 500 gange større end den fundne mængde (MOS). Sammenlignes der med en NOEAL på  $3 \text{ mg}/\text{kg}$ , giver dette en sikkerhedsmargin på mere en million.

## Konklusion

Den potentielle sundhedsmæssige risiko fra udsættelse for benzo(a)pyren er yderst minimal.

### 4.3 Andre identificerede stoffer

#### 4.3.1 Identifikation

##### 4.3.1.1 Fundne mængder

Foruden de stoffer der er beskrevet i afsnit 4.2, er der fundet en række andre stoffer i det sand der er blevet eksponeret for et bildæk. Disse stoffer er vist i Tabel 4. Fejl! Ukendt argument for parameter..

Tabel 4. Fejl! Ukendt argument for parameter. Andre identificerede stoffer i sand

Navn	CAS-nr.	Maks. indhold µg/kg våd vægt	Indhold ved start µg/kg våd vægt
Benz(a)antracen	56-55-3	1,02	0,25
Dibenz(a,h)antracen	53-70-3	ND	ND
Benz(e)pyren	192-97-2	0,18	0,06
Benz(b)fluoranthen	205-99-2	0,25	0,10
Benz(j)fluoranthen	205-82-3		
Benz(k)fluoranthen	207-08-9		
Benz(ghi)perylene	191-24-2	0,15	0,03
Crysen	218-01-9	2,27	1,42
Indeno(1,2,3-cd)pyren	193-39-5	0,08	0,02

\* ND: Not detected/ikke fundet

Da dibenz(a,h)antracen ikke blev fundet i analyserne, er stoffet udeladt i den efterfølgende vurdering.

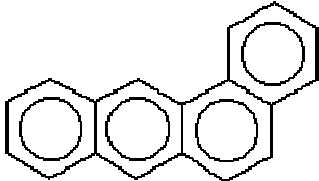
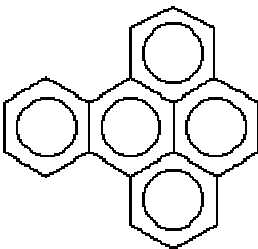
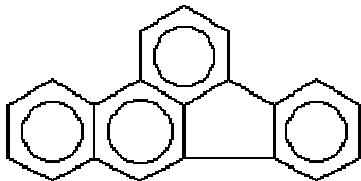
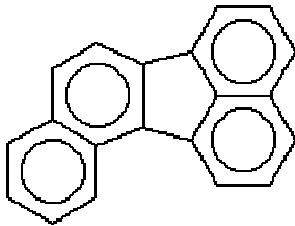
##### 4.3.1.2 Identitet

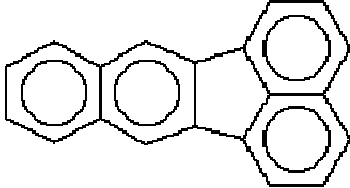
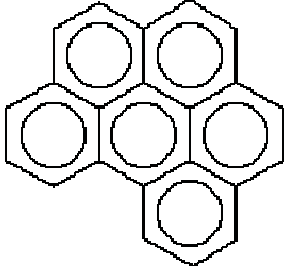
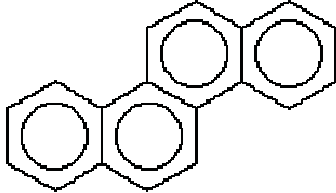
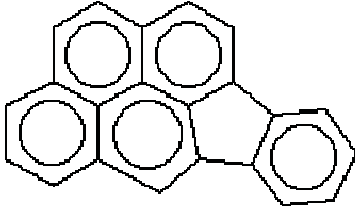
I Tabel 4.1 er vist de væsentligste data vedrørende de udvalgte stoffers identitet. Stofferne i Tabel 4.1 har en struktur der meget ligner strukturen for benzo(a)pyren. Benzo(a)pyren består af 5 aromatiske ringe. Dette er det samme for benzo(e)pyren. Benz(a)anthracen og crysen består af 4 aromatiske ringe og benz(ghi)perylene af seks ringe. Fluoranthenerne består af 4 aromatiske ringe og en 5-ring, mens indeno(1,2,3-cd)pyren består af 5 aromatiske ringe og en 5-ring.

Som det kan ses i Tabel 4.1 er molvægten for stofferne omkring 250 gram pr. mol, smeltepunktet over 150 °C og log  $K_{ow}$  er over 5 for de stoffer hvor denne parameter er bestemt. Dette er overensstemmende med data for benzo(a)pyren.

Med hensyn til klassificering er de fleste stoffer klassificeret Carc2; R45 N; R50/53. Crysen er også klassificeret mutagen, Mut3. Benz(g,h,i)perylene er udelukkende klassificeret i forhold til miljøfare, og indeno(1,2,3-cd)pyren er ikke medtaget i Annex I til 67/548/EEC-direktivet. Dette indikerer, at ingen af stofferne i Tabel 4.1 er mere farlige end benzo(a)pyren baseret på deres klassificering.

Tabel 4.1. Egenskaber for udvalgte stoffer fundet i sand

Navn og egenskaber		Molekylstruktur
Navn CAS-nr. EINECS nr. Molvægt Smeltepunkt Log $K_{ow}$ Klassificering	Benz(a)antracen 56-55-3 200-280-6 228.29 gram/mol 160 °C 5.79 Carc2;R45 N;R50/53	
Navn CAS-nr. EINECS nr. Molvægt Smeltepunkt Log $K_{ow}$ Klassificering	Benzo(e)pyren 192-97-2 205-892-7 252.32 gram/mol 179 °C 5.97 Carc2;R45 N;R50/53	
Navn CAS-nr. EINECS nr. Molvægt Smeltepunkt Log $K_{ow}$ Klassificering	Benzo(b)fluoranthren 205-99-2 205-911-9 252.32 gram/mol 168 °C 6.60 Carc2;R45 N;R50/53	
Navn CAS-nr. EINECS nr. Molvægt Smeltepunkt Log $K_{ow}$ Klassificering	Benzo(j)fluoranthren 205-82-3 205-910-3 252.32 gram/mol 166 °C NA Carc2;R45 N;50/53	

Navn og egenskaber		Molekylstruktur
Navn CAS-nr. EINECS nr. Molvægt Smeltepunkt Log K <sub>ow</sub> Klassificering	BenzO(k)fluoranthen 207-08-9 205-916-6 252.32 gram/mol 217 °C 6.84 (estimeret) Carc2;R45 N;R50/53	
Navn CAS-nr. EINECS nr. Molvægt Smeltepunkt Log K <sub>ow</sub> Klassificering	Benzo(ghi)perylene 1,12-Benzoperylen 191-24-2 205-883-8 276.34 gram/mol 277 °C 6.63 N;R50/53 *1	
Navn CAS-nr. EINECS nr. Molvægt Smeltepunkt Log K <sub>ow</sub> Klassificering	Crysen 218-01-9 205-923-4 228.29 gram/mol 258.2 °C 5.73 Carc2;R45 Mut3;R68 N;R50/53	
Navn CAS-nr. EINECS nr. Molvægt Smeltepunkt Log K <sub>ow</sub> Klassificering	Indeno(1,2,3-cd)pyren 193-39-5 205-893-2 276.35 gram/mol 163.6 °C NA NA	

NA: Not available / ingen oplysninger

\*1): Fra Miljøstyrelsen vejledende liste for selvklassificering. Miljøstyrelsen 2001.

#### 4.3.2 Vurdering

##### 4.3.2.1 Screening for sundhedsmæssige effekter

I Baars et al. (2001) er der givet nogle data for de mest almindelige PAH-forbindelser. I Tabel 4.2 er der givet en oversigt over geno-toksiske og carcinogene effekter for de udvalgte PAH'er. Stoffet benz(e)pyren var ikke medtaget i kilden.

Tabel 4.2. Geno-toksiske og carcinogene effekter for udvalgte PAH'er. (Baars et al., 2001)

Stof	CAS-nr.	Geno-toksicitet IPCS (1998)	Carcinogenicitet IPCS (1998)	Carcinogenicitet IARC (1983)
Benzo(a)pyren	50-32-8	+	+	2A
Benz(a)anthracen	56-55-3	+	+	2A
Benzo(b)fluoranthen	205-99-2	+	+	2B
Benzo(j)fluoranthen	205-82-3	+	+	2B
Benzo(k)fluoranthen	207-08-9	+	+	2B
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	+	-	3
Crysen	218-01-9	+	+	3
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	193-39-5	+	+	2B

IPCS klassificering + positiv IARC klassificering: 2A stoffer der sandsynligvis er carcinogene for Mennesker  
 - negativ 2B stoffer der muligvis er carcinogene for mennesker  
 3 stoffer der ikke er klassificeret carcinogene for mennesker

**IARC har vurderet benzo(e)pyren (IARC, 1987) og fundet utilstrækkelig bevis for carcinogene effekter. Stoffet blev placeret i gruppe 3.**

I konklusionen (Baars et al., 2001) er vist en tabel der omfatter data for parameteren MPR (Maximum Permissible Risk, på dansk maksimal tilladelig risiko) der indikerer risikoniveauet for udvalgte PAH'er. Alle de udvalgte stoffer er medtaget i Tabel 4.3 med undtagelse af benz(e)pyren der ikke er medtaget i den hollandske rapport.

Tabel 4.3 Værdier for Maksimal tilladelig risiko (Baars et al., 2001)

Stof	CAS-nr.	Maksimal tilladelig risiko, MPR	
		Type	Værdi
Benzo(a)pyren	50-32-8	CRoral	0,5
Benz(a)anthracen	56-55-3	CRoral	5
Benzo(b)fluoranthen	205-99-2	CRoral	5
Benzo(j)fluoranthen	205-82-3	CRoral	5
Benzo(k)fluoranthen	207-08-9	CRoral	5
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	TDI	30
Crysen	218-01-9	CRoral	50
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	193-39-5	CRoral	5

CRoral: 1:10<sup>4</sup> forøget kræftisiko over et livsforløb for indtagelse, µg/kg lgv. pr. dag

TDI: Tolerabel daglig indtagelse; µg/kg lgv. pr. dag

Som det kan ses i Tabel 4.3 er den estimerede risiko højest for benz(a)pyren og 10 til 100 gange større for de andre stoffer.

Der er ikke blevet fundet data for NOAEL for de stoffer der er anført i Tabel 4.3.

De anførte data i Tabel 4.2 og Tabel 4.3 indikerer, at benzo(a)pyren er mere skadeligt end de andre stoffer beskrevet i dette afsnit.

#### 4.3.2.2 Eksponeringsscenario

I analysen af sand blev i alt 13 PAH-forbindelser identificeret og kvantificeret. De 3 stoffer fluoranthen, pyren og benzo(a)pyren er blevet vurderet. I Tabel 4.4 er vist mængden af disse stoffer samt summen af de øvrige stoffer.

Tabel 4.4. Mængden af PAH'er i sand

Stof	CAS-nr.	Maksimal mængde
Fluoranthen	206-44-0	10 µg/kg
Pyren	129-00-0	12,6 µg/kg
Benzo(a)pyren	50-32-8	0,1 µg/kg
Andre PAH'er	-	4 µg/kg

Antages det at et barn indtager 10 gram sand dagligt med en koncentration på 4 µg/kg af PAH-forbindelser, vil barnen blive udsat for:

$$\begin{aligned} \text{Indtagelse pr. dag pr. kg lgv.} &= C * F * 0,001 \\ &= 4 \mu\text{g/kg} * 1 * 0,001 \\ &= 4 \text{ ng/kg} \end{aligned}$$

#### 4.3.2.3 Vurdering

De fleste af de identificerede PAH-forbindelser er potentielt carcinogene. Ud af de 9 stoffer er 2 klassificeret i gruppe 2A (sandsynligvis carcinogene), 4 i gruppe 2B (muligvis carcinogene) og 3 i gruppe 3 (utilstrækkelig bevis for carcinogenicitet). Crysen er også klassificeret som potentielt mutagent.

De fundne data for de ni PAH-forbindelser indikerer at disse kan forårsage samme type effekter som benzo(a)pyren, men i mildere grad.

NOAEL for benzo(a)pyren er 3 mg/kg lgv. pr. dag baseret på et sub-kronisk forsøg. RIVM har estimeret en risikospecifik dosis (RFD) til 50 ng/kg lgv. pr. dag.

Sammenlignes eksponeringsscenarioet hvor mængden af de ni PAH-forbindelser er summeret, med NOAEL for benzo(a)pyren, er der en sikkerhedsmargin på 750.000. Sammenlignes med RFD på 50 ng/kg pr. dag, ses det at der er en faktor 10 mellem de to værdier.

#### Konklusion

Når der tages hensyn til at risikoen for sundhedsmæssige effekter fra de 9 PAH-forbindelser er på samme niveau eller lavere end for benzo(a)pyren, kan det konkluderes at den potentielle sundhedsmæssige risiko forårsaget af disse PAH'er yderst minimal.

#### 4.4 Konklusion

Nogle PAH-forbindelser og amin-forbindelser er blevet fundet i sand der er blevet eksponeret for kasserede bildæk, samt i migrationstest hvor kunstig sved har været i kontakt med kasserede bildæk. Stofferne er blevet identificeret og kvantificeret.

Følgende stoffer er identificeret, se Tabel 4.5.

Tabel 4.5. Identificerede stoffer

I migrationstest	I eksponeret sand	
Fluoranthen	Fluoranthen	Benzo(b+j+k)fluoranthen
Pyren	Pyren	Benzo(e)pyren
6PPD	6PPD	Benzo(a)pyren
IPPD	IPPD	Dibenz(ah)anthracen
	Benzo(a)anthracen	Indeno(1,2,3-cd)pyren
	Chrysen	Benzo(ghi)perylene

Det var forventet at finde flere PAH-forbindelser i migrationstestene. På den anden side har der ikke tidligere været fokus på amin-forbindelserne 6PPD og IPPD med hensyn til migration fra brugte bildæk.

De fire stoffer fundet i migrationstestene samt benzo(a)pyren er blevet vurderet, og der er gennemført en screening for de øvrige stoffer.

#### Vurderingen viste:

- Fluoranthen forårsager ikke akutte sundhedsmæssige effekter. I forhold til langvarig påvirkning er der konstateret skader på lever og nyrer hos forsøgsdyr. Et barn kan blive udsat for op til 10 ng pr. dag pr. kg. lgv. hvilket med en NOAEL på 125 mg/kg giver en MOS på mere end en million.
- Pyren kan være giftigt ved indtagelse og forårsage hudirritationer i mild grad. Pyren er ikke klassificeret som carcinogent. Der blev ikke fundet data for mutagenicitet eller reprotoksicitet. Et barn kan blive udsat for op til 13 ng pr. dag pr. kg lgv. hvilket med en NOAEL på 75 mg/kg giver en MOS på mere end en million.
- 6PPD kan virke hudirriterende og være potentielt sensibiliserende. I forhold til langvarig påvirkning er der konstateret effekter såsom hæmatologiske forandringer, mutagene effekter og reproduktions-effekter. Et barn kan blive udsat for op til 100 ng/kg lgv. pr. dag hvilket med en NOAEL på 4 mg/kg giver en MOS på 10.000.
- IPPD kan være giftigt hvis det indtages i større mængder. Hudkontakt kan medføre sensibilisering. Data for langtidseffekter er kun fundet for reproduktionsskadende effekter. Et barn kan blive udsat for op til 200 ng/kg lgv. pr. dag hvilket med en NOAEL på 62,5 mg/kg giver en MOS på 100.000.
- Benzo(a)pyren er et stof der kan forårsage kræft såvel som mutagene og reproduktionsskadende effekter. Et barn kan blive udsat for op til 0,1 ng/kg lgv. pr. dag hvilket med en NOAEL på 3 mg/kg giver en MOS på mere end en million.
- De øvrige identificerede PAH-forbindelser forårsager samme type sundhedsmæssige effekter som benzo(a)pyren, men i mindre omfang. Et barn kan blive udsat for i alt 4 ng/kg lgv. pr. dag af disse PAH-forbindelser hvilket med en NOAEL på 3 mg/kg (for benzo(a)pyren) giver en MOS på 750.000.

Baseret på disse resultater kan det konkluderes at den potentielle sundhedsmæssige risiko relateret til brugen af kasserede bildæk på en legeplads er ubetydelig.

Selvom alle de beregnede sikkerhedsmarginer (MOS) for de identificerede stoffer er høje, skal det bemærkes at MOS er lavest for de to aminforbindelser.

## Liste over forkortelser

Carc	Carcinogen, kræftfremkaldende
CCRIS	Chemical Carcinogenesis Research Information System
DL	Detektionsgrænse
HA	Højaromatisk olie
HDSB	Hazardous Substance Data Bank
IP	Ikke påvist
IRIS	Integrated Risk Information System
IUCLID	International Uniform Chemical Information Database
LC <sub>50</sub>	Dødelig koncentration 50 procent
LD <sub>0</sub>	Lav dødelig dosis
LD <sub>50</sub>	Dødelig dosis 50 procent
LOAEL	Lav skadelig virkning
LOEL	Lav virkning
MOS	Sikkerhedsmargin ved laveste observerede adverse effekt niveau
Mut	Mutagen, skadelig for arveanlæg
NOAEL	No adverse effect niveau, laveste niveau for blivende skader
NOEL	0-Effektniveau
OSHA	Occupational Health and Safety Administration, USA
PAH	Polycykliske aromatiske kulbrinter
Rep	Reproduktiv, skadelig for fostre og /eller forplantningen
RfD	Referencedosis
RfD	Risikospecifik dosis
RTECS	Registry of Toxic Effects of Chemical Substances
TDL <sub>0</sub>	Laveste koncentration med giftig effekt
TLV	Grænseværdi



# Referencer

ATSDR, 1990. Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Acenaphene, Acenaphthylene, Anthracene, Benzo(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(g,i,h)perylene, Benzo(k)fluoranthene, Crysene, Dibenzo(a,h)anthracene, Fluoranthene, Fluorene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, Pyrene. Prepared by Clement International Corporation, under Contract No. 205-88-0608. ATSDR/TP-90-20

At-vejledning C.0.1 (2000) Grænseværdier for stoffer og materialer

Baars AJ, Theelen RMC, Janssen PJCM, Hesse JM, van Apeldoorn ME, Meijerink MCM, Verdam L, Zeilmaker MJ (2001) Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM report 711701 025

Baumann, W.; M. Ismeier, Emmissionen beim bestimmungsgemässen Gebrauch von Reifen, IKT 1997, s. 97

Cedheim, L., Fagerli, A. K., Halonen, I., Møller, S. og Tapper, M. (2001) Sammenfattende metod for at bestemme den totale halten PCA i ekstrakt från däck – ett preliminært underlag for miljömärkning, Nordtest report TR 469, Nordtest, Finland

Chihara K, Yoshioka M, Shigematsu K, Funabashi H (1) 1998 Reproductive and developmental toxicity studies of CD-13 (1)--study of fertility and early embryonic development to implantation in rats. *Yakuri To Chiryo* 1998;26(9):69-76

Chihara K, Tateishi Y, Funabashi H (2) 1998. Reproductive and developmental toxicity studies of CD-13 (2)--study for effects on embryo-fetal development in rats. *Yakuri To Chiryo* 1998;26(9):77-83

Chihara K, Fujioka M, Funabashi H, Izumi H (3) 1998. Reproductive and developmental toxicity studies of CD-13 (4)--study for effects on prenatal and postnatal development, including maternal function. *Yakuri To Chiryo* 1998;26(9):95-110

Ciullo, P.A.; Hewitt, N. The Rubber Formulary, PDL Handbook Series, 1999

De Jong WH, Kroese ED, Vos JG, Van Loveren H 1999. Detection of immunotoxicity of benzo(a)pyrene in a subacute toxicity study after oral exposure in rats. *Toxicol. Sci.*, 50, 214-220

Faust, R A (1993) Toxicity Summary for Fluoranthene. Oak Ridge Natinal Laboratory, Oak Ridge, Tennessee

Feilberg, A., Poulsen, M., Nielsen, T. og Skov, H. (2001) Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmospheric Environment* 35 p 353-366

HA oils in automotive tyres, Swedish National Chemical Inspectorate, 2003

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

IARC (1983) 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) V32

IARC (1987) 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)58 (1987)

IUCLID Dataset for N-1,3-dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine. European Chemicals Bureau. Year 2000 CD-Rom edition

IUCLID Dataset for N-isppropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine. European Chemicals Bureau. Year 2000 CD-Rom edition

Kroese ED, Muller JJA, Mohn GR, Dornant PM, Wester PW (2001) Tumorigenic effects in Wistar rats orally administered benzo[a]pyrene for two years (gavage studies). Implications for human cancer risks associated with oral exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. National Institute of Public Health and the Environment, RIVM report no. 658603 010, November 2001. Bilthoven

Lewis, R.J., Sr (Ed.)(1997). Hawley's Condensed Chemical Dictionary. 13th ed. New York, NY: John Wiley & Sons, Inc. 1997

Lewis, R.J., Sr (Ed.). (1996)Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. Van Nostrand Reinhold, New York

Lide, D.R. (ed.) (1995). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc.

L. von Meyrinck, Process Oils for the Rubber Industry – Legal Basis and Assessment of Potential Carcinogenicity, Kautchuck Gummi Kunststoffe nr. 7/8 1996, s. 514

Mackay D, Shiu WY; J CHEM ENG DATA 22: 399-402 (1977)

Mackison, F. W., R. S. Stricoff, and L. J. Partridge, Jr. (eds.). NIOSH/OSHA - Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards. DHHS(NIOSH) Publication No. 81-123 (3 VOLS). Washington, DC: U.S. Government Printing Office, Jan. 1981.1

Murray JJ et al ; Can J Chem 52: 557-63 (1974)

Opinion of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) on “Questions to the CSTEE relating to scientific evidence of risk to health and the environment from polycyclic aromatic hydrocarbons in extender oils and tyres”. European Commission, Directorate C \_ C/ Risk Assessment. Document adopted by the CSTEE during the 40 th plenary meeting of 12–13 November 2004

Miljøstyrelsens vejledende liste for selvklassificering. Miljøstyrelsen 2001

Piat JJ; Environ Sci Technol 30: 751-60 (1996)

Rogge W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A. og Cass, G. R. (1993) Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tyre debris and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks. Environmental Science and Technology 27 p 1892-1904

Rubber Handbook, SGF, 10. udgave

SCF, 2002 Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food. SCF/CS/CNTM/PAH/29 Final, 4. December 2002. European Commission

Stevens M W et al., (1981) Toxicologist 1, 58

Tamakawa K et al.; Eisei Kagaku 33: 66-70 (1987)

TDG, 2003, Technical Guidance Document on Risk Assessment, European Chemicals Bureau, Part 1, app. IVB

US EPA (2000) U.S. Environmental Protection Agency's Integrated Risk Information System (IRIS) on Pyrene (129-00-0) Available from: <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris> on the Substance File List as of March 15, 2000

U.S. EPA. 1989. Mouse Oral Subchronic Toxicity of Pyrene. Study conducted by Toxicity Research Laboratories, Muskegon, MI for the Office of Solid Waste, Washington, DC

U.S.EPA 1987. Heath Effects Assessment for Fluorenes. Prepared for the Office of Solid Waste and Emergency Response by the Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Cincinnati, OH. ECAOCIN-OH68

U.S. EPA. 1988. 13-Week mouse oral subchronic toxicity study. Prepared by Toxicity Research Laboratories, Ltd., Muskegon, Mi for the Office of Solid Waste, Washington, DC

Wommelsdorff, R. Neue, Kennzeichnungsfrei Mineralölweichmacher, GAK 4 /1999, s. 282