



## Achtergrondinformatie chemische analyses rubbergranulaat

A. van Leeuwenhoeklaan 9  
3721 MA Bilthoven  
Postbus 1  
3720 BA Bilthoven  
www.rivm.nl

T 030 274 91 11  
F 030 274 29 71  
info@rivm.nl

### Inhoud

1	Beschrijving testen en meetmethoden .....	2
1.1	Samenstelling en uitloging rubbergranulaat .....	2
1.2	Migratie-proeven .....	3
1.2.1	Migratie naar zweet .....	3
1.2.2	Migratie naar speeksel, maag en darmsappen .....	4
1.2.3	Migratie naar lucht .....	6
2	Methode voor data-analyse .....	9
2.1	Aggregeren van gegevens .....	9
2.2	Representativiteit van de monsters .....	9
2.3	Detectielimiet .....	10
3	Samenstelling rubbergranulaat-organische stoffen .....	11
3.1	Overzicht van concentraties .....	11
3.2	Koude en warme PAK extractie .....	15
3.3	Contra-expertise PAK's .....	17
3.4	Contra-expertise ftalaten .....	18
3.5	Correlaties tussen stoffen .....	19
4	Uitloging van metalen naar water .....	21
4.1	Overzicht van concentraties .....	21
4.2	Contra-expertise .....	21
5	Migratieproeven .....	23
5.1	Migratie naar zweet .....	23
5.2	Migratie in maag-darmstelsel .....	27
5.3	Migratie naar lucht .....	28

# 1 Beschrijving testen en meetmethoden

## 1.1 Samenstelling en uitloging rubbergranulaat

### *Metalen*

Om te zien hoe groot de emissies van metalen naar water zijn, is de NEN-EN 12457-2 proef uitgevoerd. Eén deel rubbergranulaat werd 24 uur geschud met 10 delen water, bij een pH van ongeveer 7, uitgevoerd bij kamertemperatuur. De metaal-concentraties in het (gefilterde) water zijn omgerekend naar de hoeveelheden die er per kg monstermateriaal uit zijn gekomen.

### *PAK's en ftalaten*

PAK's en ftalaten zijn geëxtraheerd met een organisch oplosmiddel. Eén deel rubbergranulaat is geschud met 10 delen oplosmiddel. Het extractie rendement hangt onder andere af van het soort oplosmiddel en de temperatuur. Daarom zijn 3 methodes met elkaar vergeleken. De methode die de hoogste concentraties oplevert is gebruikt voor de risicobeoordeling.

Voor PAK's en ftalaten zijn 3 methoden met elkaar vergeleken:

- 1) Extractie met petroleumether, bij kamertemperatuur
- 2) Extractie met petroleumether, tot ongeveer 70 graden Celsius.
- 3) Extractie met hexaan, bij kamertemperatuur.

Methode 2 en 3 gaven voor PAK vergelijkbare concentratieniveaus, m.u.v. benzo(g,h,i)peryleen, waarvoor de concentraties ongeveer een factor 2 hoger waren. Sommige stoffen zijn alleen in het hexaan-extract bepaald; dit zijn: benzo(e)peryleen, di-isononylftalaat, dicyclohexylftalaat en di-n-nonylftalaat.

### *Vluchtige stoffen*

Rubbergranulaat (100 mg) is een half uur geschud met 100 mL methanol bij kamertemperatuur. Het methanol werd vervolgens verwarmd zodat de vluchtige stoffen verdampen. De stoffen in de gasfase zijn geanalyseerd. De gasfase is geanalyseerd op benzeen, ethylbenzeen, toluen, xylenen en styreen.

### *PCB's en fenolen*

Eén gram rubbergranulaat is geschud met 100 ml acetonitril gedurende 5 dagen  
Analyse met LC/MS-MS.

### *General unknown screening*

Er is onderzoek gedaan naar welke nog onbekende stoffen in het rubbergranulaat zitten of er via verdamping uit kunnen komen.

Welke stoffen men kan opsporen hangt sterk af van de gebruikte oplosmiddelen. Daarom zijn er extracties met 4 verschillende oplosmiddelen uitgevoerd, namelijk dichloormethaan, hexaan, ethylacetaat en isopropylalcohol. Ongeveer 1,5 gram rubbergranulaat is gedurende 3 uur geschud bij kamertemperatuur.

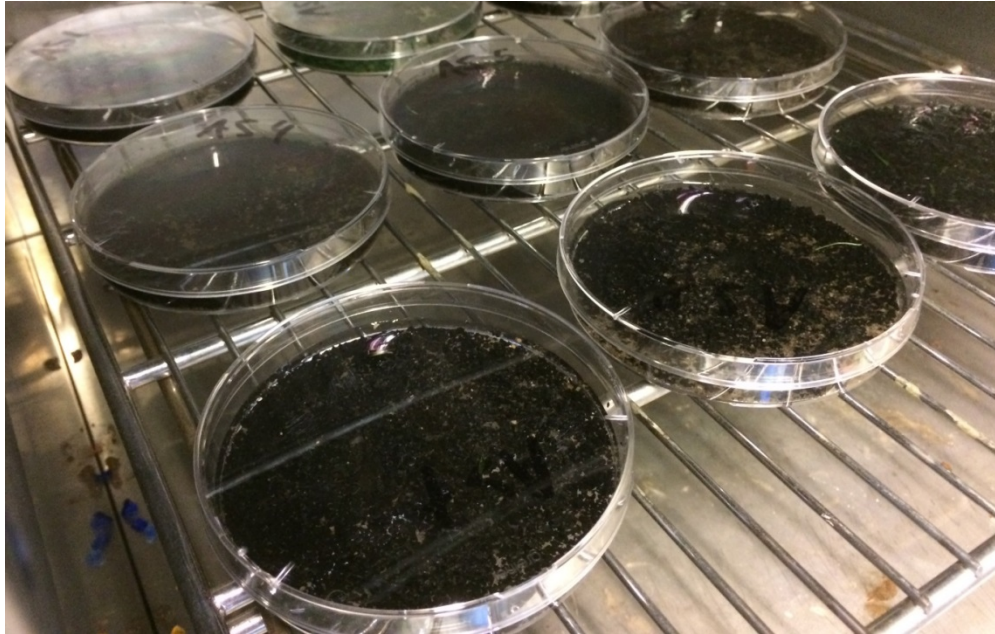
Om onbekende vluchtige stoffen op te sporen is 30 gram rubber korrels in een afgesloten literfles, gedurende een nacht verwarmd bij 40 graden Celsius. De identiteit van de stoffen is ingeschat door het massaspectrum te vergelijken met referentiestoffen in de NIST-bibliotheek (National Institute of Standards and Technology). Deze methode geeft een waarschijnlijke identiteit aan. Definitief uitsluitel kan verkregen worden door in een vervolgstap referentiestoffen mee te nemen. Dat was in verband met de tijd niet haalbaar. Vanwege de korte tijd die samenhang met het spoedeisende karakter van RIVM-advies, heeft definitieve karakterisering van de identiteit van de stoffen niet kunnen plaatsvinden.

## **1.2 Migratie-proeven**

### *1.2.1 Migratie naar zweet*

Er werd in overleg met het projectteam een experiment opgezet naar voorbeeld van het Deense EPA met delen uit autobanden (rapport No 54 2005, pg 27). De experimentele opzet is uitsluitend bedoeld om een indruk te krijgen van de migratie van organische verbindingen en metalen naar zweet. In de huidige experimentele opzet werd kunstmatig zweet in een petrischaal gedurende 2 uur bij 37oC blootgesteld aan rubbergranulaat.

Daarmee zijn de omstandigheden iets extremer gekozen dan de Deense studie (1 uur bij 30oC). De hoeveelheid kunstzweet werd zo gekozen dat het de bodem van een petrischaal net geheel bedekte. De hoeveelheid rubbergranulaat werd zo gekozen dat het net voldoende was om de bodem van een petrischaal te bedekken met een enkele laag.



Het rubbergranulaat werd ingewogen met eventueel aanhangend vocht en zand. Het aantal grammen rubbergranulaat per petrischaal is daarmee afhankelijk van de dichtheid van de korrel, de korrelgrootte en de hoeveelheden aanhangend vocht en zand. De schaal van het experiment werd bepaald door het aantal monsters en de hoeveelheid kunstzweet die op zeer korte termijn beschikbaar was.

Het experiment werd in duplo uitgevoerd in 10 cm petrischalen gemaakt van polystyreen met 15 mL kunstzweet (Artificial Eccrine Perspiration, stabilized; LCTech GmbH, Dorfen, Duitsland) op 10 monsters rubbergranulaat en 2 blanco's. Het kunstmatige zweet bevat de 7 mineralen, 19 aminozuren en 4 metabolieten die het meest in natuurlijk zweet voorkomen. De pH=4.5. Na 2 uur werd het zweetextract verzameld door middel van decanteren. In het zweetextract zijn PAK's, ftalaten en metalen bepaald.

### *1.2.2 Migratie naar speeksel, maag en darmsappen.*

Voor de migratie van stoffen uit rubbergranulaat in het maag-darmsysteem is gebruik gemaakt van de tiny-TIM opstelling van Triskelion.<sup>1</sup> Tiny-TIM is een systeem dat uit twee compartimenten bestaat dat de omstandigheden in de maag en de dunne darm nabootst.

Zowel het maag compartiment (Figuur A) als het dunne darm compartiment (Figuur B) bestaan uit een glazen buitenkant en een siliconen binnenwand. Tussen het glas en siliconen bevindt zich watermantel dat de maaginhoud op 37 graden Celsius houdt. Door water in en uit de watermantel te pompen wordt de peristaltiek nagebootst.

---

<sup>1</sup> Havenaar, R., Anneveld, B., Hanff, L.M., De Wildt, S.N., De Koning, B.A.E., Mooij, M.G., Lelieveld, J.P.A., Minekus, M. (2013). In vitro gastrointestinal model (TIM) with predictive power, even for infants and children? *Internat. J. Pharm.* 457: 327-332.

Hierbij beweegt de maaginhoud, binnen de siliconenwand, van het linkergedeelte naar het rechtergedeelte en omgekeerd. De peristaltiek wordt gedurende het 4 uren durend experiment gesimuleerd in maag en darm compartiment. Secreties van maagzuur, enzymen, water en gesimuleerd speeksel in de maag, en van bicarbonaat, gal, pancreas enzymen, en elektrolyet in het darm compartiment, worden gedurende het experiment aan de compartimenten toegevoegd.

Het experiment is uitgevoerd onder gevaste condities. Dit houdt in dat het testproduct met water (zonder voedsel) is ingenomen onder zure start condities in de maag. De zuurtegraad van de maag daalt over tijd, door toevoeging van HCl van pH 3.0 naar pH 1.8. De pH van het darmcompartiment is pH 6.5 en constant gedurende het experiment.

Water wordt samen met gesimuleerd speeksel en maag start residue (totaal 135 ml) toegevoegd aan het maag compartiment. Hieraan wordt ongeveer 1 gram rubbergranulaat toegevoegd, waarna het 4 uur durende experiment wordt gestart.

Vanaf het begin van het experiment ledigt de maag en rond 30 minuten is de maaginhoud voor de helft geledigd in het darm compartiment. Na 60 minuten is de maag compleet geledigd.

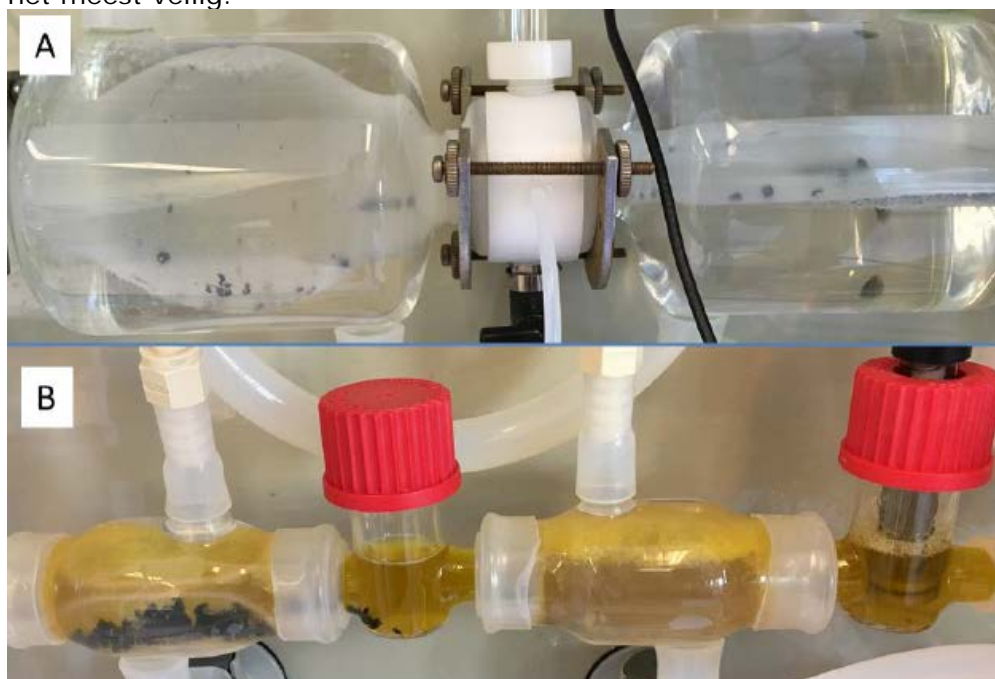
Gekoppeld aan het darmcompartiment zit een membraan om water oplosbare en in micel opgeloste lipofiele stoffen te scheiden van geprecipiteerde, gecomplexeerde en niet-opgeloste stoffen. Dit filter heeft een porie grootte van 50nm en een oppervlak van  $0.3 \text{ m}^3$  (polysulfone plasma filter Plasma Flux P1 dry, Fresenius Medical Care, Bad Homburg, Germany). De filtratie is een continu proces gedurende het gehele experiment. Filtraat wordt twee maal verzameld, na 120 minuten en na 240 minuten. Dit monster geeft informatie over de fractie opgeloste stof gedurende 4 uren maag en dunne darm passage.

Naast de filtraat monsters wordt na afloop van het experiment de resterende inhoud, residue, van maag en darm compartimenten verzameld. Vervolgens worden beide compartimenten tweemaal met water gespoeld en deze spoel wordt gecombineerd met het residue van het betreffende compartiment. In dit residue bevinden zich rubberkorrels die zijn achtergebleven in het tiny-TIM systeem. De rubberkorrels zijn uit het residuemonster verwijderd voordat de analyse op zware metalen, PAKs en ftalaten plaatvindt. Hierdoor wordt alleen de zware metalen, PAKs en ftalaten gemeten die zijn losgekomen van het rubbergranulaat. Deze vrijgekomen stoffen zijn in dit 4 uren experiment niet in de dunne darm opgenomen en worden normaal gesproken, in vivo, doorgegeven aan de dikke darm.

Uit onderzoek naar biobeschikbaarheid van medicijnen bleek dat de biobeschikbaarheid in de lege maag hoger was dan in de volle maag .

Hoewel het filtraat normaliter een goede afspiegeling is van de biobeschikbare fractie fractie, gebruiken we in dit geval de som van totaal

vrijgekomen hoeveel metalen, PAK en ftalaat in filtraat en residue 2.<sup>234</sup>  
Door de som van beide type monsters te nemen zitten we waarschijnlijk aan de hoge kant van biobeschikbaarheid, maar dat voor de risicoanalyse het meest veilig.



### 1.2.3

#### *Migratie naar lucht*

Op een warme zomerdag (tenminste 25 graden Celcius), met veel instraling van direct zonlicht, kan de temperatuur van (zwart) rubbergranulaat oplopen tot (maximaal) 60 graden Celsius. Sommige chemische stoffen zullen dan sneller uit het granulaat verdampen dan normaal. Onder gemiddelde weersomstandigheden zullen die stoffen snel verwaaien, maar een paar keer per jaar zijn de weersomstandigheden zo stabiel dat de uitgedampte stoffen langer boven het speelveld kunnen blijven hangen. Als onderdeel van een serie migratieproeven is daarom gekeken welke stoffen in welke mate uitdampen uit rubbergranulaat dat is opgewarmd tot 60 graden Celsius. Deze gegevens zijn vervolgens, uitgaande van een 'worst case scenario', gebruikt voor het schatten van

---

<sup>2</sup> Verwei, M., Minekus, M., Zeijdner, E., Schilderink, R., Havenaar, R. (2016). Evaluation of two dynamic in vitro models simulating fasted and fed state conditions in the upper gastrointestinal tract (TIM-1 and tiny-TIM) for investigating the bioaccessibility of pharmaceutical compounds from oral dosage forms. *Int. J. Pharm.* 498: 178-186.

<sup>3</sup> Van de Wiele, T., Oomen, A., Wragg, J., Cave, M., Minekus, M., Hack, A., Cornelis, C., Rempelberg, C., De Zwart, L., Klinck, B., Van Wijnen, J., Verstraete, W., Sips, A. (2007). Comparison of five in vitro digestion models to in vivo experimental results: Lead bioaccessibility in the human gastrointestinal tract. *J. Experimental Sci. Health. Part A*, 42: 1203-1211.

<sup>4</sup> Barker, R., Abrahamsson, B., Kruusmägi, M. (2014). Application and validation of an advanced gastro-intestinal in vitro model for evaluation of drug product performance in pharmaceutical development. *J. Pharm. Sci.* 103 (11): 3704-3712. DOI 10.1002/jps.24177

de blootstelling aan uitgedampte schadelijke stoffen door inademing. De uitgevoerde metingen en berekeningen worden hieronder toegelicht.

#### *Uitdamping van stoffen uit verwarmd rubbergranulaat*

Bij de proef is de bodem van een glazen fles gevuld met drie cm rubbergranulaat en afgesloten. Zo'n laagdikte is typisch voor toepassing van rubbergranulaat op kunstgrasvelden. De massa van de gebruikte hoeveelheid granulaat is afgewogen en gecorrigeerd naar droogstof gehalte. Het granulaat in de fles wordt gedurende enkele uren verwarmd tot 60

C. Vervolgens wordt tenminst

lucht met daarin de uitgedampte stoffen uit de fles gezogen, geanalyseerd en geïdentificeerd met behulp van GC/MS<sup>5</sup>, waarbij een standaard-mengsel voor 65 stoffen (EPA TO15) als referentie wordt meegenomen. Tijdens het bemonsteren wordt de fles met schone lucht ververs.

De hoogste waarden zijn gerapporteerd. In de veronderstelling dat er in 45 minuten geen verzadiging optreedt<sup>6</sup> kan dan per stof en per granulaatmonster uitgerekend worden hoeveel nanogram er per seconde uitdampst uit één kg rubbergranulaat van 60 C. Er zijn tien granulaatmonsters geanalyseerd. In zeven gevallen betrof het SBR. Bij twee van de drie afwijkende monsters ging het om gecoat of groen SBR; éénmaal betrof het gerecycled EPMD.

#### *Van uitdampingsnelheid naar luchtconcentratie op één meter hoogte*

Voor de omrekening van uitdamping (per seconde per kg granulaat) naar luchtconcentratie op één meter hoogte is gebruik gemaakt van het verspreidingsmodel NUMDIF<sup>7</sup>. Daarbij gaan we uit van de volgende (ongunstige) situatie:

- We beschouwen een verzameling van acht kunstgrasvelden met een lengte van 200 m en een breedte van 200 m;
- We nemen aan dat er per vierkante meter 15 kg rubbergranulaat is ingestrooid;
- De wind gaat in één richting over het veld, de verspreiding dwars op de wind wordt verwaarloosd.

De overige invoer parameters zijn gebaseerd op internationaal onderzoek. Er zijn berekeningen uitgevoerd voor zeer stabiel weer, voor stabiel weer en voor onstabiel weer.

De berekeningen zijn uitgevoerd met een fictieve bronsterkte van 1 ng/(s.m<sup>2</sup>) over het gehele oppervlak van 200x200 meter. De berekende concentraties moeten dus nog met de reële bronsterkte per stof vermenigvuldigd worden om de echte luchtconcentratie per stof te bepalen. Voor die omrekening is uitgegaan van de resultaten van de boven beschreven proeven met granulaatmonsters.

---

<sup>5</sup> GCMS staat voor Gas chromatography–Mass spectrometry. Dat is een gecombineerde analyse methode waarmee tegelijkertijd verschillende stoffen in een mengsel zeer gevoelig gedetecteerd kunnen worden.

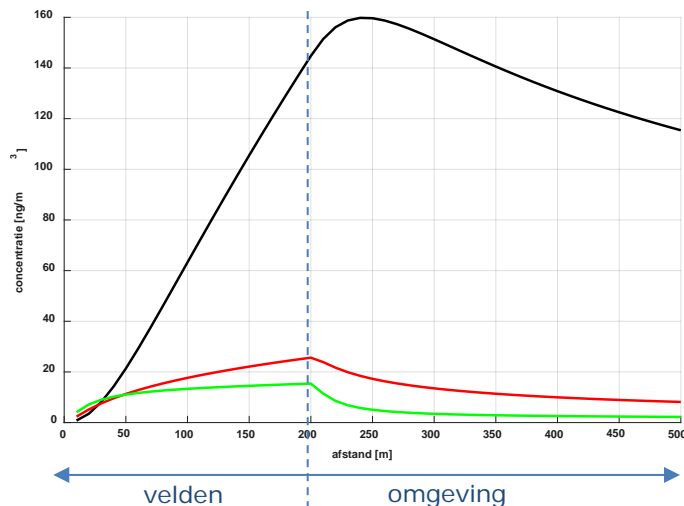
<sup>6</sup> Vanwege het spoedeisende karakter van dit onderzoek kon dit niet geverifieerd worden.

<sup>7</sup> J.A. van Jaarsveld, A. Bleeker, J.W. Erisman, G.J. Monteny, J.H. Duyzer, D. Oudendag:

Ammoniak emissie-concentratie-depositie relaties op lokale schaal, RIVM rapport 725601001 (Juli 2000)

De resultaten zijn weergegeven in Figuur 1. Voor de zeer stabiele weersituatie (zwarte lijn, *worst-case scenario*) is de maximale luchtconcentratie 160 ng/m<sup>3</sup> op 240 m afstand (dus 40 m voorbij het veld). Op de rand van het veld (200 m) is de luchtconcentratie 140 ng/m<sup>3</sup>. Deze maximale concentraties zijn een factor 6 tot 10 hoger dan de maximale concentraties berekend voor stabiel (rood), resp. onstabiel weer (groen). De emissies van diverse stoffen uit rubbergranulaat en de verwachte worst-case luchtconcentraties zijn te vinden in Tabel 1.

Figuur 1: Luchtconcentratie op één meter hoogte, uitgaande van een standaard-emissie van 1 ng per m<sup>2</sup> per seconde over een oppervlak van 200x200 m<sup>2</sup>, als functie van de afstand voor een drietal meteorologische situaties. In zwart: zeer stabiel weer (worst-case scenario), rood: stabiel weer, groen: onstabiel weer.



Figuur 1: Luchtconcentratie op één meter hoogte, uitgaande van een standaard-emissie van 1 ng per m<sup>2</sup> per seconde over een oppervlak van 200x200 m<sup>2</sup>, als functie van de afstand voor een drietal meteorologische situaties. In zwart: zeer stabiel weer (worst-case scenario), rood: stabiel weer, groen: onstabiel weer.



## 2 Methode voor data-analyse

### 2.1 Aggregeren van gegevens

Voor het karakteriseren van het instrooi materiaal zijn veldgemiddelde concentraties berekend. Voor de afzonderlijke stoffen wordt aangegeven welk percentage van de monsters boven de detectielimiet uitkomt, en wat de mediane en maximum veld-concentraties zijn.

In totaal zijn er 45 verschillende stoffen standaard geanalyseerd in alle monsters, en zijn er vervolgens nog 37 aanvullende stoffen gekwantificeerd in een kleiner aantal monsters. Voor de risicobeoordeling is de focus gelegd op de belangrijkste stoffen qua voorkomen. De stoffen zijn in 3 categorieën ingedeeld, om prioritering van de risicobeoordeling mogelijk te maken:

- categorie A: stoffen komen voor in meer dan 50% van de monsters.
- categorie B: stoffen komen voor in 5 tot 50% van de monsters.
- categorie C: stoffen komen voor in maximaal 5% van de monsters.

### 2.2 Representativiteit van de monsters

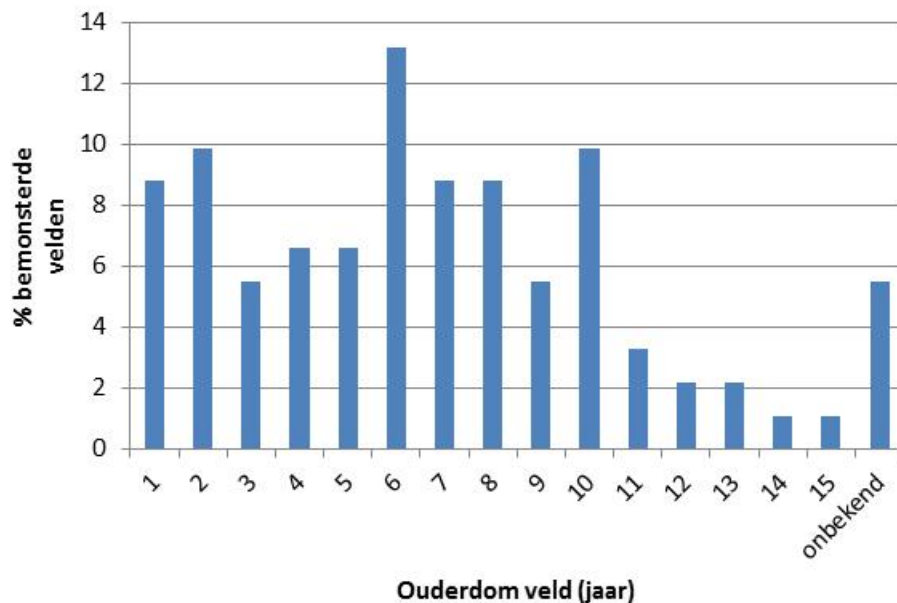
De resultaten van de analyses zijn gekoppeld aan een unieke monstercode. De laboratoria waren niet bekend met de herkomst van de monsters. De analyseresultaten werden na oplevering door het laboratorium gecombineerd met informatie over de herkomst van de monsters, die bij het RIVM was opgeslagen.

Op 100 velden is instrooi materiaal bemonsterd, op 6 plekken. Uit questionnaires, gesprekken met beheerders en observaties van de monsternemers bleek uiteindelijk dat op 9 velden het instrooi materiaal geheel of gedeeltelijk uit ander materiaal bestond dan autobandenrubber. Deze monsters zijn uit de dataset verwijderd, resulterend in een dataset van 546 monsters afkomstig van 91 velden.

Een deel van de analyse-resultaten heeft betrekking op een kleinere set monsters, omdat die zijn verkregen uit de contra-expertise of de 'general unknown screening'. Volgens planning zouden daarvoor monsters van resp. 10 velden worden gebruikt. Helaas bleek achteraf dat op 3 van deze velden instrooi materiaal is gebruikt dat niet volledig of helemaal niet uit autobandenrubber bestaat. Voor de contra-expertise van SBR-monsters beschikken we dus over 42 monsters (7 velden x 6 FIFA plekken) en 7 monsters voor de general unknown screening (7 mengmonsters van de 6 FIFA-plekken op 7 velden).

Van de 91 velden die gebruikt zijn voor de karakterisering is de ouderdom gegeven in Figuur 2. Ongeveer 10% van de velden is ouder

dan 10 jaar. Het meest recente moment van instrooien met rubbergranulaat is hierin niet verwerkt.



Figuur 2 Verdeling van ouderdom velden in de bemonstering.

### 2.3 Detectielimiet

Omgang met waarden kleiner dan de detectielimiet (DL) ten behoeve van berekening veldgemiddelde concentratie:

- Als alle monsters op het veld een waarde kleiner dan de detectielimiet hadden is de gemiddelde veld-concentratie weergegeven als <LOD.
- Als sommige monsters op het veld een waarde kleiner dan de detectielimiet hadden is voor deze monsters een concentratie aangenomen ter hoogte van de detectielimiet.

Voor het berekenen van de som-concentratie voor PAK's zijn alleen waarnemingen boven de detectielimiet meegenomen. Als alle stoffen in een monster een waarde hadden die kleiner was dan de detectielimiet, dan is de som-concentratie weergegeven als <LOD. De som-concentraties zijn voor individuele monsters berekend, en vervolgens gemiddeld per veld.

## 3 Samenstelling rubbergranulaat-organische stoffen

### 3.1 Overzicht van concentraties

De analyseresultaten die betrekking hebben op samenstelling zijn in onderstaande tabellen samengevat. Dat betreft de routine-analyses van de vooraf gekozen 45 standaardstoffen alsook de resultaten van de contra-expertise en de general unknown screening. Resultaten van de contra-expertise zijn alleen gebruikt als ze aanleiding gaven om de routine-analyse bij te stellen. Dit is het geval voor de vergelijking van PAK concentraties die zijn geanalyseerd met warme en met koude extracties. Het blijkt dat de warme extracties hogere concentraties geeft dan de koude extracties. De PAK concentraties in de overzichtstabellen geven concentraties aan die door warme extractie zijn verkregen of daar middels een correctiefactor naar zijn geëxtrapoleerd. In de volgende paragraaf wordt daar nader op ingegaan.

Tabel 1 Concentraties van stoffen die in meer dan 5% van de monsters worden aangetroffen. Van de 91 velden wordt de mediaan (P50), de 90e percentiel (P90) en het maximum gegeven.

afkorting	Stof/Stofgroep	%monsters >DL	Veld -concentratie			noot
			P50	P90	maximum	
mg/kg d.s.						
<b>PAK</b>	<b>Polycyclische aromatische koolwaterstoffen</b>					
Ant	antraaceen	5	<0.5	<0.5	1.1	a
BaA	benzo(a)antraaceen	27	<0.5	1.2	2.2	a
BaP	benzo(a)pyreen	25	<0.5	1.3	2.2	a
BbF	benzo(b)fluoranteen	48	<0.5	3.0	3.0	a
BcF	benzo(c)fluoreen	43	0.2	0.6	0.7	c
BeP	benzo(e)pyreen	57	2.8	4.2	7.8	d
BghiP	benzo(ghi)peryleen	62	2.0	6.5	7.7	a
Chr	chryseen	57	1.3	1.9	3.5	a
CpP	cyclopenta(cd)pyreen	100	1.5	2.3	2.5	c
Fen	fenantreen	38	<0.5	2.0	7.1	a
FluA	fluoranteen	93	3.4	8.3	20.3	a
Pyr	pyreen	98	7.5	23.6	28.7	a
	<b>Ftalaten</b>					
DEHP	di-2-ethylhexylftalaat	100	7.6	14.2	27.2	a
DINP	di-isononyl phthalate	77	35	53	61	b
DEHA	bis (2-ethylhexyl) adipate	63	0.3	0.7	1.1	b
DIBP	di-isobutylftalaat	17	<0.5	0.8	2.3	a
DCHP	dicyclohexyl phthalate	47	0.1	0.2	0.2	b
DNNP	di-n-nonyl phthalate	37	0.5	0.8	0.8	b
DPP	difenyl phthalate	7	<0.1	<0.1	0.11	b
	<b>Benzothiazolen</b>					
BT	benzothiazole	100	2.7	5.7	6.3	c
OHBT	2-hydroxybenzothiazol	100	1.6	8.1	13.8	c
MBT	2-mercaptobenzothiazol	100	2.6	6.3	7.6	c
MTBT	2-methoxybenzothiazol	100	2.6	9.7	10.2	c
ABT	2-aminobenzothiazole	100	0.10	0.29	0.38	c
NCBA	N-cyclohexyl-1,3-benzothiazol-2-amine	100	1.5	3.6	3.9	c
MBTS	2,2-dithiobis(benzothiazol)	71	0.28	0.3	0.33	c
CBS	N-cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamide	43	<0.02	0.04	0.04	c
	<b>Fenolen</b>					
	4-tert-octylfenol	100	4.8	19.6	22.4	c
	bisfenol-A	100	0.5	2.0	2.5	c
	<b>Polychloorbifenylen</b>					
PCB28		14	<0.005	0.012	0.015	c
PCB101		29	<0.005	0.017	0.020	c

PCB153		29	<0.00 5	0.02 3	0.030	c
PCB138		14	<0.00 5	0.01 2	0.014	c
PCB180		14	<0.00 5	0.01 1	0.012	c
som PCB		29	<0.03 5	0.06 0	0.074	

- a. Analyses van 546 monsters afkomstig van 91 velden
- b. Analyses van 43 monsters afkomstig van 7 velden. Extra stoffen die bij contra-expertise zijn geanalyseerd.
- c. Analyses van 7 mengmonsters, afkomstig van 7 velden. Aandachtstoffen die bij general unknown screening konden worden gekwantificeerd.
- d. Analyses van 7 mengmonsters, afkomstig van 7 velden. Door sterke correlatie met chryseen ( $r^2=0.98$ ) zijn de schattingen gemaakt voor alle velden m.b.v. de formule  $[BeP]=2.2467 \times [Chr]$ . Zie paragraaf 0.

In verschillende kaders wordt gebruik gemaakt van diverse som-PAK's. In Tabel 2 zijn daarvoor de concentraties weergegeven.

Tabel 2 Som-concentraties voor verschillende combinaties van PAK's.

Som parameter	afzonderlijke stoffen	veld concentratie (mg/kg d.s)		
		P50	P90	maximum
som EFSA 4	BaA+BaP+BbF+Chr	2.0	5.5	10.1
som EFSA 8	BaA+BaP+BbF+Chr+BkF+dBahA+IP+BghiP	5.9	10.9	16.2
som ECHA 8	BaA+BaP+BbF+Chr+BkF+dBahA+BjF+BeP <sup>1</sup>	5.8	10.9	19.8
som VROM10	BaA+BaP+Chr+BkF+IP+BghiP+Naf+Antr+Fen+FAnt	9.6	17.7	35.5
som EPA16	VROM10+BbF,dBahA+Fl+AcNy+AcN+Pyr	18.3	42.0	62.2
som GS18	PAK7+ECHA8 <sup>1</sup> +Naf+IP+BghiP	24.8	81.6	81.6

<sup>1</sup> BjF (benzo(j)fluoranteen is niet als individuele stof gemeten, maar de piek valt samen met de piek van benzo(b)fluoranteen en benzo(k)fluoranteen. Impliciet zit BjF dus in de som.

Stoffen waar wel naar gezocht is maar die in minder dan 5% van de monsters boven de detectielimiet zijn aangetroffen zijn opgenomen in Tabel 3. De mediaan van de veldconcentraties is in alle gevallen kleiner dan de detectielimiet, daarom zijn in Tabel 3 alleen de maximum concentraties gegeven.

Tabel 3 Concentraties van stoffen die in minder dan 5% van de rubbergranulaatmonsters werden aangetroffen of niet werden aangetoond in concentraties boven de detectielimiet.

afkorting	Stof/Stofgroep	LOD mg/kg d.s	% monsters >DL	maximum veld- concentratie (mg/kg d.s)	Note
<b>Polycyclische aromatische koolwaterstoffen</b>					
	fluoreen	0.5	3	0.9	a
	acenaftteen	0.5	2	1.0	a
BkF	benzo(k)fluoranteen	0.5	0.2	0.5	a
IP	indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.5	0.2	0.5	a
	acenaftyleen	0.5	0		a
diBahA	dibenz(a,h)antraceen	0.5	0		a
	naftaleen	0.5	0		a
	5-methylchryseen	0.2	0		c
	dibenzo[al]pyreen	0.2	0		c
	dibenzo[ae]pyreen	0.2	0		c
	dibenzo[ai]pyreen	0.2	0		c
	dibenzo[ah]pyreen	0.2	0		c
<b>Ftalaten</b>					
DBP	di-n-butylftalaat	0.5	2	0.9	a
BBP	butylbenzylftalaat	0.5	1	1.0	a
DEP	diethylftalaat	0.5	1	2.9	a
DHP	dihexylftalaat	0.5	0		a
DMP	dimethylftalaat	0.5	0		a
DNOP	di-n-octyl phthalate	0.1	0		b
DIDP	diisodecyl phthalate	10	0		b
<b>Fenolen</b>					
	4 nonylphenol	0.5	0		c
	triclosan	0.02	0		c
<b>Vluchtige verbindingen</b>					
	benzeen	0.05	0		a
	tolueen	0.05	0.4	0.06	a
	ethylbenzeen	0.05	0		a
	o-xyleen	0.05	0		a
	p- en m-xyleen	0.05	0.4	0.06	a
	styreen	0.05	0.2	0.053	a
	Polychloorbifenylen				
PCB52		0.005	0		c
PCB118		0.005	0		c

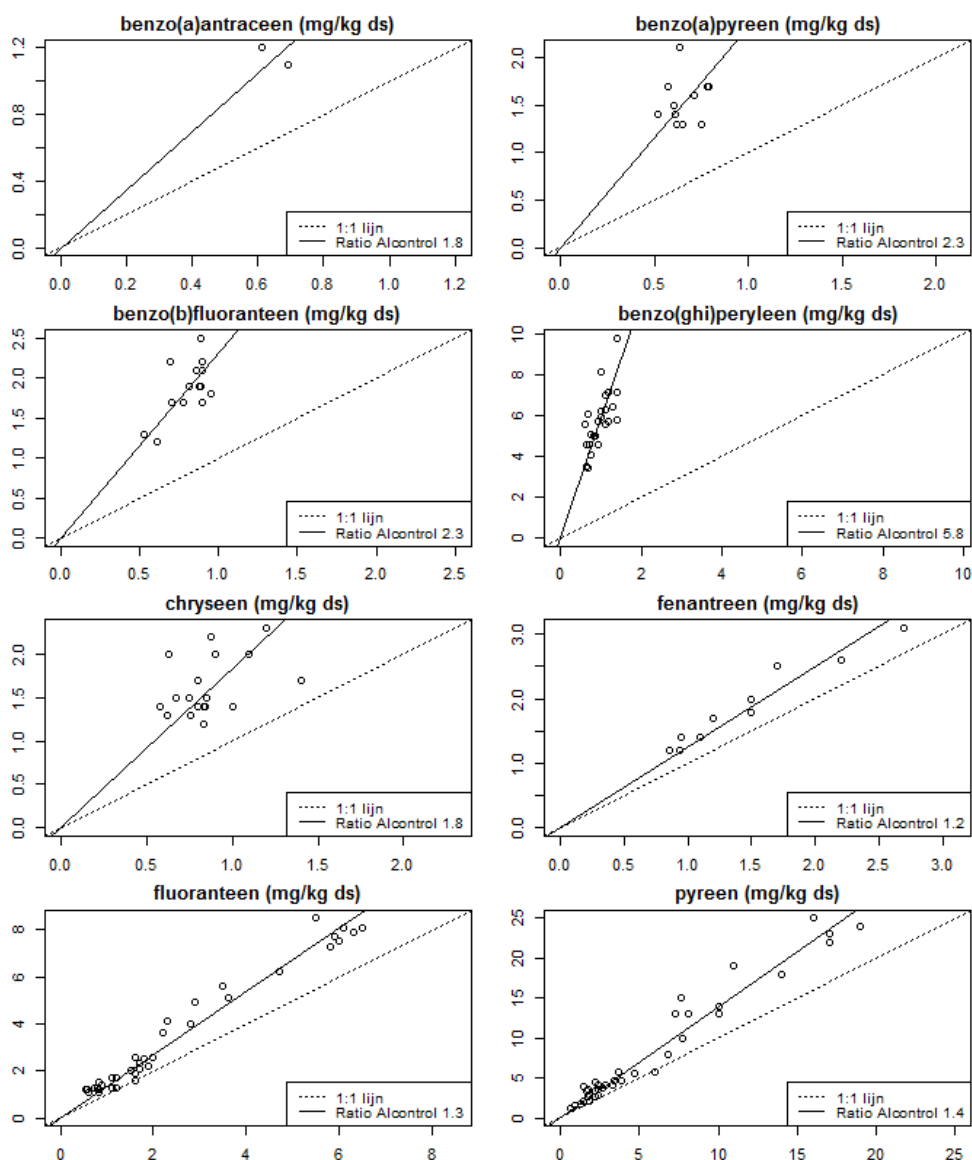
a. Analyses van 546 monsters afkomstig van 91 velden

b. Analyses van 43 monsters afkomstig van 7 velden. Extra stoffen die bij contra-expertise zijn geanalyseerd.

c. Analyses van 7 mengmonsters, afkomstig van 7 velden. Aandachtstoffen die bij general unknown screening konden worden gekwantificeerd.

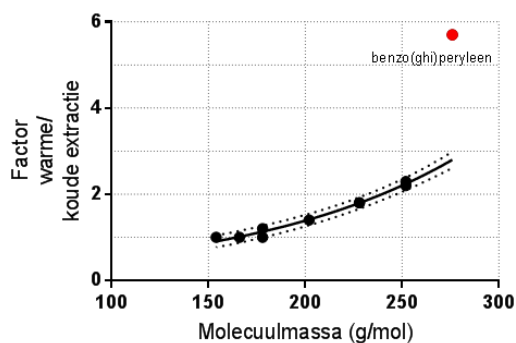
### 3.2 Koude en warme PAK extractie

Op 60 monsters is door ALcontrol zowel een koude als een warme extractie met petroleum ether gedaan. Voor de statistische dataverwerking zijn 18 monsters (van 3 velden) uit de dataset verwijderd omdat dit geen SBR rubber bleek te zijn. De extractierendementen van de 3 methoden zijn dus voor 42 monsters van 7 velden met elkaar vergeleken. Voor monsters die boven de detectielimiet uitkwamen is een vergelijking gemaakt van de concentraties (zie Figuur 3). De helling van de regressielijn is een maat voor de verhouding tussen warme en koude extracties. Deze helling is gebruikt als correctiefactor op de koude extracties, zoals weergegeven in Tabel 1 tot en met Tabel 3



Figuur 3 Vergelijking van koude en warme extractiemethoden voor de bepaling van PAK's.

Voor de meeste PAK's ligt de ratio tussen warme en koude extracties tussen een factor 1.3 en 2.3, maar voor benzo(ghi)peryleen is de helling bij de ALcontrol analyses 5.7 (zie Figuur 3). De ratio tussen warme en koude extractie wordt groter naarmate de massa en daarmee samenhangend het kookpunt van de PAK hoger wordt (zie Figuur 4). Op basis van het empirische model wordt voor benzo(ghi)peryleen een factor van 2.8 voorspeld.



Kookpunt		Factor warm/koud
		ALcontrol
fenantreen	332	1.2
fluoranteen	375	1.3
pyreen	404	1.4
chryseen	448	1.8
benzo(a)pyreen	495	2.3
benzo(b)fluoranteen	481	2.3
benzo(ghi)peryleen	550	5.7

Figuur 4 Verband tussen molecuulmassa van PAK's en de ratio warm/koud extractierendement. De lijn representeert een statische fit met een exponentieel model.

Het rendement van de warme extractie door ALcontrol lijkt voor benzo(ghi)peryleen aan de hoge kant, dus de vraag is gerezen of dit geen artefact is, of er bijvoorbeeld een grotere matrixverstoring is bij benzo(ghi)peryleen.

Om er zeker van te zijn dat er geen andere stoffen bij betrokken zijn is er een **identificatie volgens NEN-EN-ISO 22892 uitgevoerd**. De identificatie van een verbinding wordt bepaald door 2 criteria:

1. Gaschromatografisch criterium: De relatieve retentietijd van de verbinding in het chromatogram van het monster mag niet meer dan 0.2 % afwijken van de verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard.
2. Massaspectrometrisch criterium. In het massaspectrum van de kalibratiestandaard hebben de piekoppervlakten van drie massa's een specifieke verhouding. Indien in een monster benzo(ghi)peryleen aanwezig is moet deze verhouding nagenoeg hetzelfde zijn. Indien storende matrix aanwezig is met 1 of meer specifieke massa's kan de verhouding dus

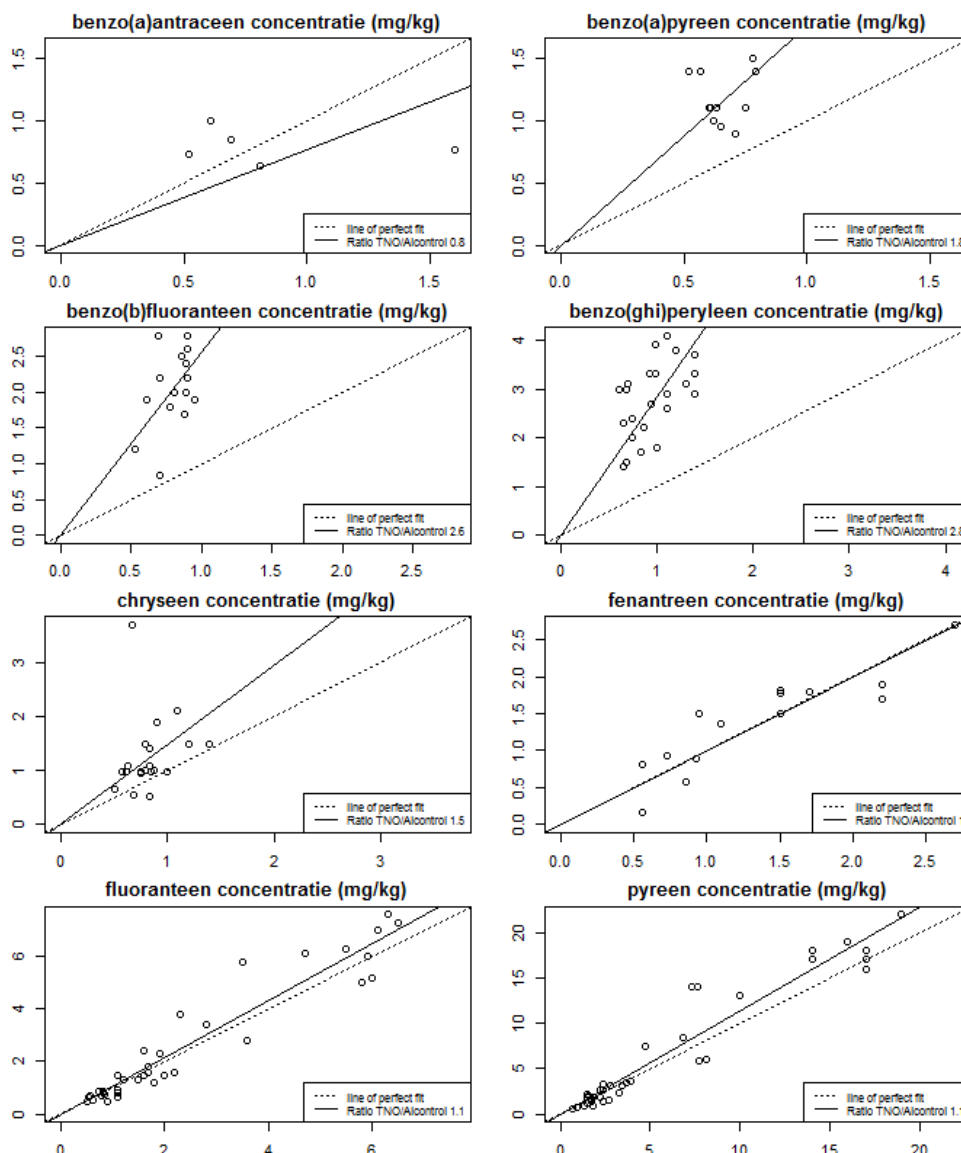


afwijken. De vastgestelde verhouding mag niet meer afwijken dan:  $\pm(0.1 \cdot (\text{verhouding standaard}) + 10) \%$ .

Aan beide voorwaarden werd voldaan, er is dus geen aanleiding om aan de identiteit en concentratie van de benzo(ghi)peryleenconcentraties te twifelen.

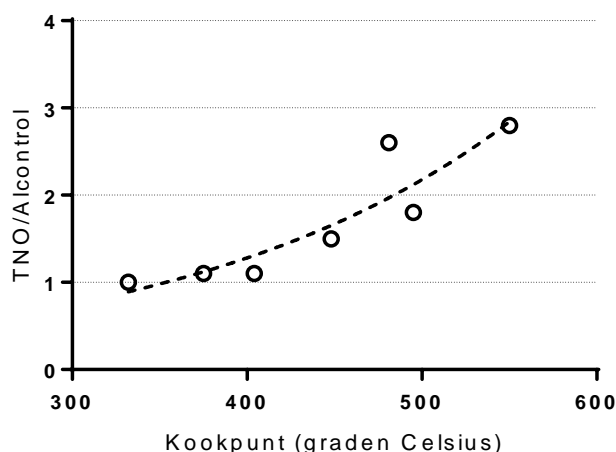
### 3.3 Contra-expertise PAK's

Op 60 monsters is door TNO een koude extractie met hexaan gedaan. Opnieuw zijn 18 monsters (van 3 velden) uit de dataset verwijderd omdat het geen SBR rubber betrof. De extractierendementen van de 3 methoden zijn dus voor 42 monsters van 7 velden met elkaar vergeleken. Voor monsters die boven de detectielimiet waren is een vergelijking gemaakt van de concentraties (zie Figuur 3).



Figuur 5 Vergelijking contra-expertise (TNO) van koude PAK extractie.

Voor een aantal stoffen ligt het extractierendement bij de contraexpertise hoger. Net als bij de vergelijking koude en warme extractie lijkt er een verband met de molecuulmassa en kookpunt van de PAK.



	kookpunt	TNO
fenantreen	332	1
fluoranteen	375	1.1
pyreen	404	1.1
chryseen	448	1.5
benzo(a)pyreen	495	1.8
benzo(b)fluoranteen	481	2.6
benzo(ghi)peryleen	550	2.8

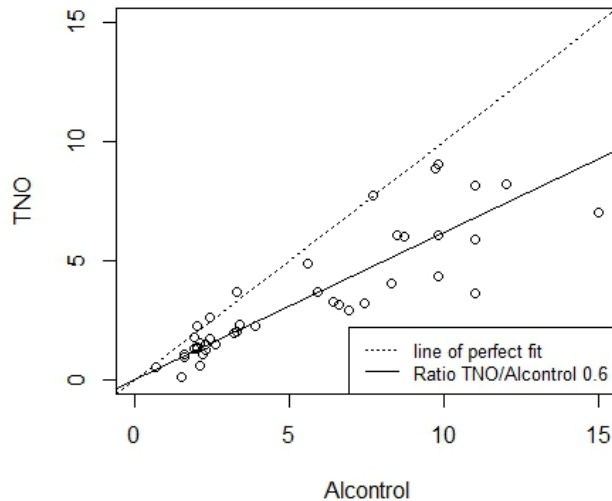
Figuur 6 Verband tussen molecuulmassa en ratio extractierendement van TNO (hexaan-extractie) en ALcontrol (koude petroleum extractie)

### 3.4 Contra-expertise ftalaten

Op 60 monsters is een contra-expertise gedaan op de bepalingen van de ftalaten. Wederom zijn 18 monsters (van 3 velden) uit de dataset verwijderd omdat dit geen SBR rubber bleek te zijn. Twee laboratoria hebben in principe met dezelfde methode ftalaat concentraties in rubbergranulaat bepaald. De correlatiecoëfficiënt is 0.87. De DEHP concentraties bepaald door TNO vallen gemiddeld 0.6x lager uit dan de ALcontrol concentraties. Vooral nog wordt uitgegaan van de concentraties zoals die door ALcontrol zijn bepaald. Voor andere ftalaten zijn te weinig monsters om een betrouwbare vergelijking te maken.

TNO had een lagere detectiegrens en was daardoor in staat concentraties vast te stellen voor een aantal monsters die door ALcontrol als <LOD zijn gerapporteerd. Andersom vond ALcontrol DEHP in 2 monsters die bij TNO onder de detectielimiet bleven.

Tabel 4 Vergelijking van analyseresultaten van ALcontrol en contra-expertise van TNO voor ftalaten.



Figuur 7 Vergelijking DEHP concentraties door Alcontrol en contra-expertise van TNO.

Tabel 1 Vergelijking van analyseresultaten van ALcontrol en contra-expertise van TNO voor ftalaten.

	n<LOD				Δn	concentraties in <LOD monsters
	Alcontrol		TNO			
DEHP	0	<0.5	2	<0.5	2	0.67-1.5
DIBP	39	<0.5	22	<0.1	17	0.11-0.41
DBP	42	<0.5	39	<0.1	3	0.13-0.16
BBP	42	<0.5	40	<0.1	2	0.12-0.13
DEP	42	<0.5	42	<1	0	
DMP	42	<0.5	42	<0.1	0	

### 3.5 Correlaties tussen stoffen

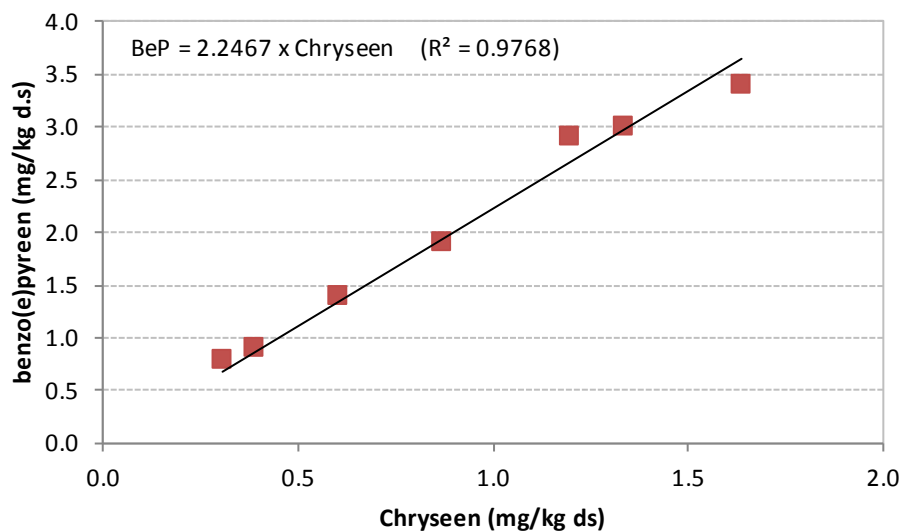
Om risico's voor sporter goed in te kunnen schatten is het van belang om te weten of verschillende stoffen gelijktijdig in hoge concentraties voorkomen. Een vuistregel is dat bij een correlatiecoëfficiënt  $r$  groter dan 0.6 sprake is van een "significant" verband. Dit is een conservatieve aanname, bij de grote monsteraantallen in de RIVM dataset ligt de werkelijke significantie (p-waarde  $<0.05$ ) al bij lagere  $r$ .

Er zijn significante correlaties gevonden tussen de log-getransformeerde concentraties van:

- fluoreen en antraceen, ( $r=0.87$ )
- pyreen met fluoranteen ( $r=0.91$ ) en beide met fenantreen ( $r=0.74$ )
- benzo(b)fluoranteen, benzo(ghi)peryleen en chryseen ( $r$  0.81-0.87) en alle drie met DEHP ( $r$  0.71-0.76) en met benzo(a)pyreen PAK's ( $r$  0.61-0.76)
- koper en kobalt ( $r=0.67$ )
- benzo(e)pyreen met chryseen ( $r=0.98$ ) en benzo(ghi)peryleen ( $r=0.93$ )

Opmerkelijk is dat DEHP niet gecorreleerd is aan de andere ftalaten. DIBP en DNBP zijn wel gecorreleerd ( $r^2=0.62$ ). Om rekening te houden met het gelijktijdig voorkomen van stoffen bestaan er diverse somconcentraties (zie Tabel 2).

Benzo(e)pyreen is een belangrijke component in de ECHA8 somparameter voor PAK's in proces oliën voor autobanden en voor de GS18 somparameter voor PAK's in Duitse consumentenproducten. BeP was echter niet in het standaard-analysepakket opgenomen voor de 600 monsters, maar is wel in 7 mengmonsters bepaald. In dezelfde monsters zijn ook andere PAK's bepaald. Uit de resultaten daarvan blijkt een sterk verband tussen de aanwezigheid van chryseen en BeP. Dit verband is gebruikt om voor alle individuele monsters de BeP concentratie te schatten op basis van de regressiefunctie:  $[\text{BeP}] = 2.2467 \times [\text{Chryseen}]$ .



Figuur 8 Verband tussen chryseen en benzo(e)pyreen concentraties in rubbergranulaat monsters

## 4 Uitloging van metalen naar water

### 4.1 Overzicht van concentraties

De anorganische componenten is de uitloging naar water bepaald. Het is een maat voor de mogelijke verspreiding van stoffen naar grondwater en oppervlaktewater, en ook een maat voor de hoeveelheid waaraan de huid van sporters kan worden blootgesteld. De hoeveelheden zijn uitgedrukt in mg uitgeloopte stof per kilogram rubbergranulaat. Uit gegevens van de bandenbranche en uit de literatuur is bekend dat de uitloging van metalen veel kleiner is dan totale hoeveelheid metalen die aanwezig is in het rubbergranulaat.

Tabel 5 Uitloging van metalen die bij meer dan 5% van de monsters wordt aangetroffen.

afkorting	%monsters		mg/kg d.s.		noot
	Stof/Stofgroep	>DL	mediaan	maximum	
Zn	zink	100	21	129	a
Cu	koper	78	0.09	0.87	a
Co	kobalt	66	0.06	0.38	a
Ba	barium	16	<0.05	0.17	a

a. Analyses van 546 monsters afkomstig van 91 velden

Tabel 6 Uitloging van metalen die bij minder dan 5% van de monsters wordt aangetroffen.

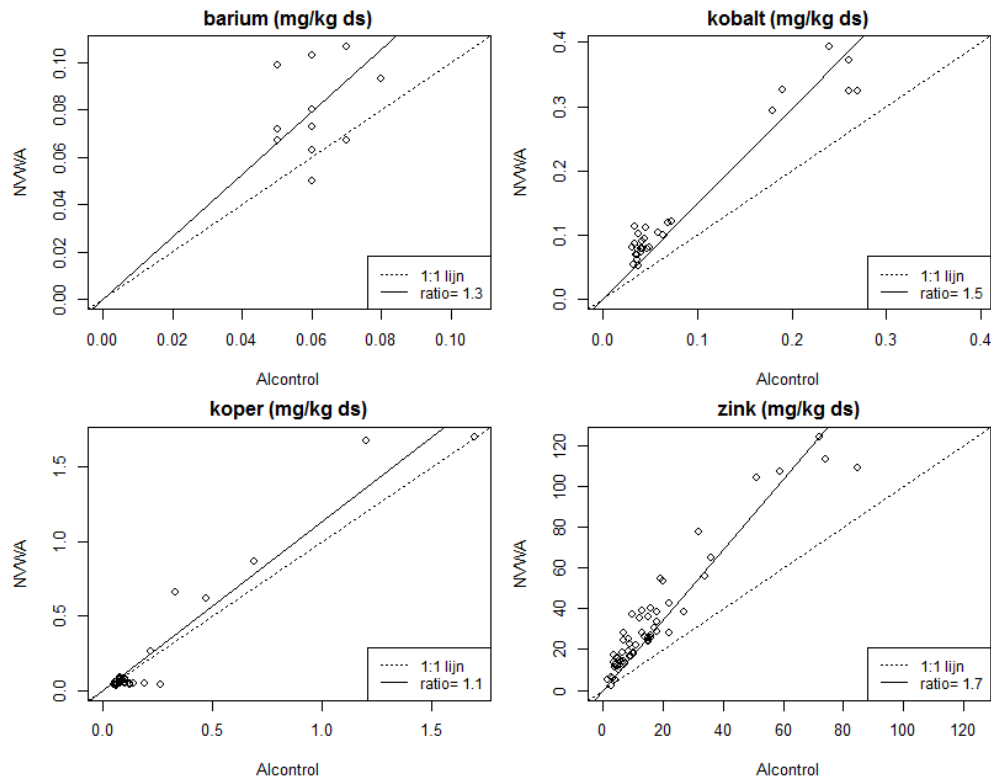
afkorting	%monsters		mediaan	maximum	noot
	Stof/Stofgroep	>DL	mg/kg d.s.		
Cr	Chroom	3	<LOD	0.02	a
Ti	Titaan	2	<LOD	0.18	a
Hg	Kwik	0.4	<LOD	0.0006	a
Pb	Lood	0.2	<LOD	0.10	a
Ni	Nikkel	0.4	<LOD	0.11	a
Se	Seleen	0.5	<LOD	0.04	a
Sb	Antimoon	0			a
As	Arseen	0			a
Cd	Cadmium	0			a
Mo	Molydeen	0			a
Sn	Tin	0			a
V	Vanadium	0			a

a. Analyses van 546 monsters afkomstig van 91 velden

### 4.2 Contra-expertise

Op 60 monsters is een contra-expertise gedaan op de uitloging van de metalen. De detectielimiet van het contra-expertise lab was iets lager, waardoor er minder monsters onder de detectielimiet lagen. Verder waren er een aantal additionele stoffen in het analyse pakket opgenomen: boor, aluminium, mangaan en strontium. Het contraexpertise laboratorium vond concentraties die een factor 1.1 tot

1.7 hoger waren. Hiervoor is geen goede verklaring gevonden. De hoogst gevonden concentraties zijn verwerkt in Tabel 5.



Figuur 9 Contra-expertise uitloging van metalen naar water.

Bovendien werden meetbare hoeveelheden lood aangetroffen, terwijl die in de ALcontrol reeks niet boven de detectielimiet uitkwam.

Tabel 7 Overzicht van concentraties in eluaat van uitloogtest, metalen die niet door ALcontrol werden gekwantificeerd. Resultaten van 42 monsters op 7 locaties met SBR rubber.

		%monsters		mediaan	maximum	
afkorting	Stof/Stofgroep	>DL	mg/kg d.s.			noot
Al	Aluminium	100	0.50		2.0	c
B	Boor	0	<LOD		<LOD	c
Pb	Lood	46	0.009		0.017	c
Mn	Mangaan	100	0.11		0.96	c
Sr	Strontium	64	0.041		0.063	c

c. Analyses van 7 mengmonsters, afkomstig van 7 velden.

## 5 Migratieproeven

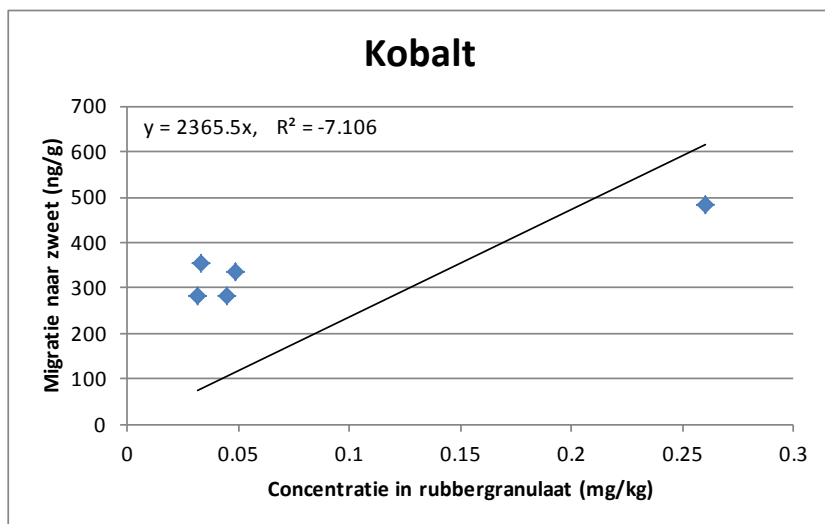
### 5.1 Migratie naar zweet

#### *Metalen*

Op basis van eerder onderzoek naar samenstelling van rubbergranulaat, zijn drie metalen geselecteerd die mogelijk van belang konden zijn voor opname via de huid: namelijk cadmium, kobalt, en lood. In 7 SBR-monsters werden de volgende concentratie-ranges aangetroffen. Er is geen goede relatie te leggen met de concentraties die in de elutie-testen met water zijn gedaan, omdat voor cadmium en lood daarin geen metingen boven de detectielimiet aanwezig zijn. Voor kobalt is een slechte relatie, die te onbetrouwbaar is om te kunnen gebruiken als algemene regel voor extrapolatie.

Tabel 8 Metalen migratie (in nanogram per gram rubbergranulaat) naar kunstmatig zweet, na 2 uur blootstelling bij 37 °Celsius.

	n>LOD (uit 7)	mediaan	max
cadmium	1	<0.03	20
kobalt	7	280	480
lood	7	30	70



#### *PAK's en ftalaten*

In 7 SBR-monsters konden naftaleen, fluoranteen, pyreen, chryseen en benzo(ghi)peryleen worden aangetoond. Ftalaten kwamen niet voor in concentraties boven de detectielimiet. In 7 SBR-monsters werden de volgende concentratie-ranges aangetroffen

Tabel 9 Migratie van PAK's (in nanogram per gram rubbergranulaat) naar kunstmatig zweet, na 2 uur blootstelling bij 37° Celsius. Voor ftalaten is de detectielimiet voor analyse van het zweet aangegeven.

	n>LOD (uit 7)	P50	max			max (µg/L)
<b>PAK</b>				<b>Ftalaten</b>		
naftaleen	3	<LOD	0.39	dimethyl ftalaat	DMP	<0.10
acenaftyleen	0		<0.4	diethyl ftalaat	DEP	<0.10
acenafteen	0		<0.5	diisobutyl ftalaat	DIBP	<0.10
fluoreen	0		<0.4	dibutyl ftalaat	DBP	<0.10
fenantreen	0		<0.3	butylbenzyl ftalaat	BBP	<0.10
antraceen	0		<0.3	dicyclohexyl ftalaat	DCHP	<0.10
fluoranteen	3	<0.3	0.61	di-2-n- ethylhexyl) ftalaat	DEHP	<1.0
pyreen	4	0.20	1.76	difenyl ftalaat	DPP	<0.10
benzo[a]antraceen	0		<0.3	di-n-octyl ftalaat	DNOP	<0.10
chryseen	2	<0.2	0.31	diisononyl ftalaat	DINP	<10
benzo[b]fluoranteen	0		<0.3	diisodecyl ftalaat	DIDP	<10
benzo[k]fluoranteen	0		<0.3	di-n-nonyl ftalaat	DNNP	<0.10
benzo[a]pyreen	0		<0.4	bis (2- ethylhexyl) adipate	DEHA	<0.10
indeno[1,2,3-cd]pyreen	0		<0.5			
dibenzo[a,h]antraceen	1		1.08			
benzo[g,h,i]peryleen	5	0.47	1.02			
Som EFSA4	2	<LOD	0.28			
Som EFSA8	5	0.56	1.55			
Som ECHA 8	3	<LOD	1.08			

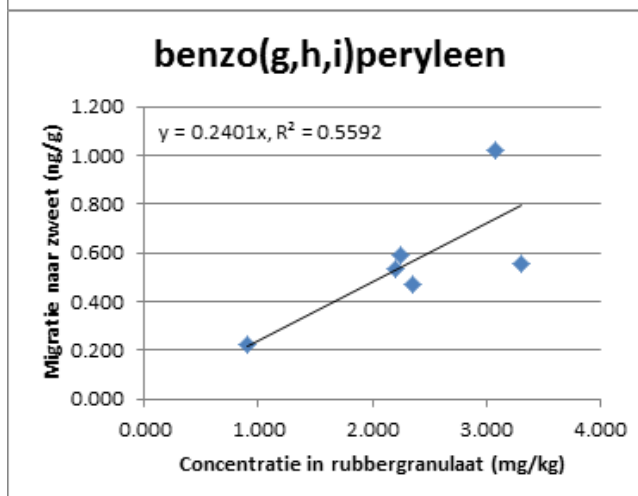
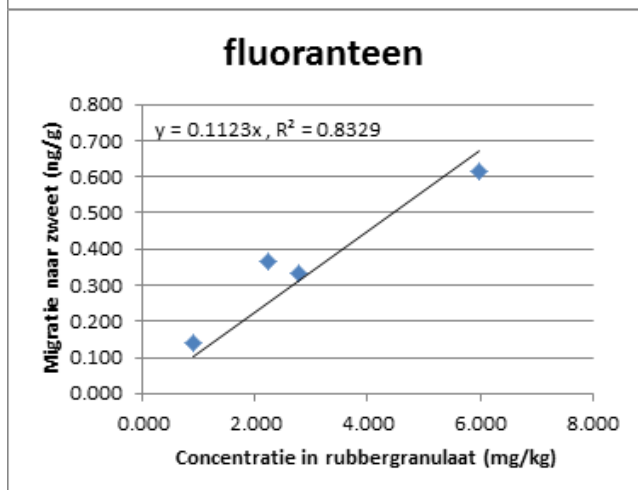
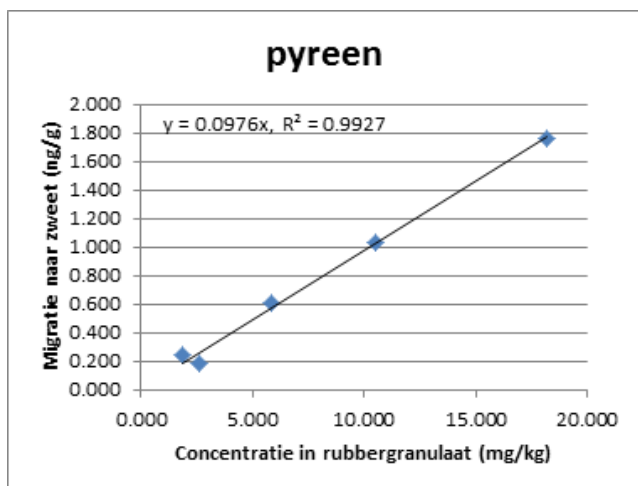
<sup>1</sup> geschat uit 2.2467 x [Chryseen]

Bovenstaande gegevens betreffen slechts 7 monsters en geven dus geen volledig beeld van de concentratierange die je in Nederland kunt aantreffen. Wel is het mogelijk om voor een aantal stoffen de fractie die beschikbaar komt af te leiden. Als deze fractie vrij constant is kan die fractie gebruikt worden voor het berekenen van de migratie van deze PAK's naar zweet op alle velden in het onderzoek.

De concentraties pyreen, fluoranteen en benzo(g,h,i)peryleen die uit het rubbergranulaat komen (migratie) zijn vergeleken met de concentraties in het rubbergranulaat o.b.v de hexaan extractie (zie Figuur 12).



Er blijkt voor pyreen, fluoranteen en benzo(g,h,i)peryleen een lineair verband te zijn tussen de concentratie in het rubbergranulaat en de hoeveelheid die eruit kan komen in contact met zweet. De fractie van deze PAK's die beschikbaar is voor dermale opname is gelijk aan de helling van de regressielijn/1000, en varieert van 0.0001 tot 0.0002. Mogelijk hangt de fractie die biobeschikbaar is samen met fysisch-chemische eigenschappen van de PAK, bijvoorbeeld het molecuulgewicht. Pyreen en fluoranteen en benzo(g,h,i)peryleen een molecuulmassa van 202 tot 276 g/mol. De molecuulmassa van de meeste PAK's in dit onderzoek liggen daartussen in. Wij nemen aan dat de beschikbaarheid die gemeten is voor pyreen, fluoranteen en benzo(g,h,i)peryleen daarom representatief is voor de overige PAK's in dit onderzoek.



Figuur 12 Verband tussen concentratie PAK in rubbergranulaat en de concentraties in zweet.

## 5.2 Migratie in maag-darmstelsel

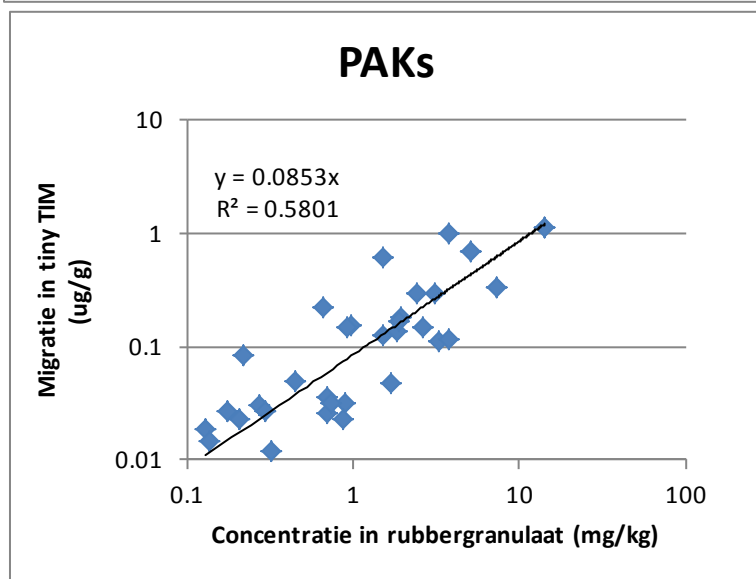
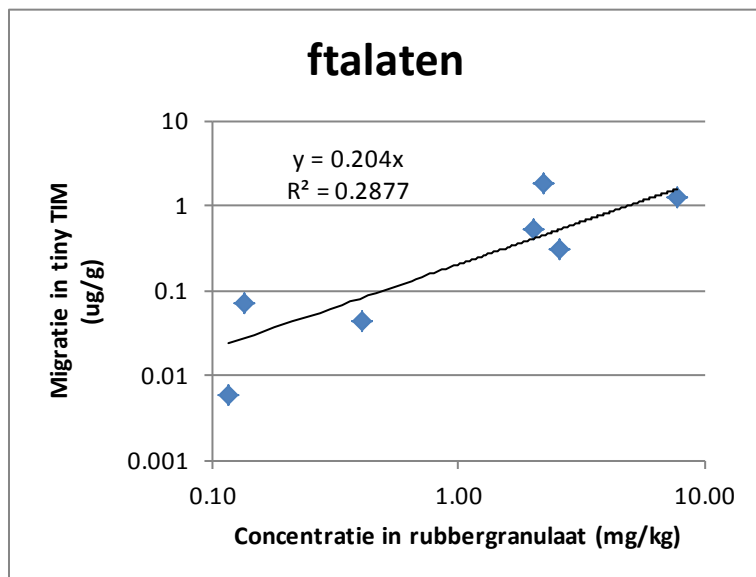
Na 4 uur contacttijd van rubbergranulaat met kunstmatige maag-darmsappen werden na 4 uur contacttijd de volgende metalen, PAK's en ftalaten aangetroffen (totaal filtraat en residue). Veel concentraties zijn net boven de detectielimiet, de meetonzekerheid is daarom relatief groot. Tabel 10 Migratie van ftalaten, PAK's en metalen in een maag-darmsimulatie uit rubbergranulaat. Totale migratie naar maag/darmsappen in  $\mu\text{g/g}$  rubbergranulaat.

maximum concentratie ( $\mu\text{g/g}$ rubbergranulaat)			
	SBR (n=5)		
acenaftteen	0.02	BBP	0.29
acenaftyleen	<LOD	DBP	0.08
antraceen	<LOD	DCHP	0.27
benzo[a]antraceen	0.01	DEHA	<LOD
benzo[a]pyreen	0.03	DEHP	1.84
benzo[b]fluoranteen	0.05	DEP	0.26
benzo[g,h,i]peryleen	0.29	DIBP	0.18
benzo[k]fluoranteen	<LOD	DIDP	0.28
chryseen	0.15	DINP	<LOD
dibenzo[a,h]antraceen	0.02	DMP	0.05
fenantreen	0.13	DNNP	0.06
fluoranteen	1.02	DNOP	<LOD
fluoreen	<LOD	DPP	0.09
indeno[1,2,3-cd]pyreen	0.03		
naftaleen	0.37		
pyreen	1.13		
	(n=2)		
barium	6		
chroom	1		
kobalt	2		
koper	78		
lood	9		
nikkel	2		
seleen	1		
titaan	1		
zink	419		

Arseen, cadmium, molybdeen, antimoon, tin, vanadium en kwik zijn niet in het maag-darmsap aangetroffen.

De fracties PAK's en ftalaten die dan beschikbaar zijn, zijn gelijk aan de helling van de regressielijn tussen totaal PAK en gemigreerd PAK (zie Figuur 13). De individuele PAK's en ftalaten zijn gegroepeerd omdat er te weinig punten zijn om voor elke individuele stof een regressie te doen. Voor ftalaten wordt geschat dat ongeveer 20% beschikbaar is, voor PAK's gemiddeld 9%.

Voor metalen is er niet echt een goede helling af te leiden. Er zijn immers maar 3 monsters getest. Daardoor zijn er te weinig punten en is er te veel spreiding.



Figuur 13 Verhouding tussen PAK's gemeten met hexaan-extractie en de migratie naar kunstmatige maag-darmsappen (tiny TIM). PAK's: benzo(a)antraceen, benzo(a)pyreen, benzo(b)fluoranteen, benzo(g,h,i)peryleen, chryseen, fenantreen, fluoranteen, indeno(1,2,3-cd)pyreen en pyreen. Ftalaten DEHP, DBP, DCHP en DIBP. De punten zijn afzonderlijke monsters waarvan zowel de hexaanmeting als de tiny TIM meting boven de detectielimiet zijn.

### 5.3 Migratie naar lucht

De resultaten van de metingen en modelberekeningen zijn weergegeven in Tabel 11. In de eerste data kolom staat per stof de gemiddelde gemeten uitdampwaarde (bepaald uit zeven SBR-monsters) en in de tweede kolom de hoogst gemeten uitdampwaarde. In de derde kolom

staat per stof de hieruit berekende maximale concentratie in de lucht op 1 m hoogte. De kwantificering van de bovenste vijf stoffen zijn gebaseerd op gekalibreerde metingen De concentraties van de onderste 17 stoffen zijn semi-kwantitatief bepaald (indicatief). Merk op dat er geen concentraties gevonden zijn van BTEX, styreen en 1,3-butadien. Dit is in lijn met de analyses uitgevoerd door ALcontrol aan 600 monsters. De berekeningswijze leidt tot worst-case concentraties. De beschreven combinatie van omstandigheden komt hooguit enkele malen per jaar voor. Wel is het aantal velden in deze steekproef (7) beperkt.

Tabel 11 Aard en concentratie van stoffen na uitdamping van rubbergranulaat bij 60°C.

CAS nr	Stofnaam	Emissie		Lucht-concentratie
		45 min, 60 °Celsius		op 1 meter hoogte
		Gemiddeld	Maximaal	Maximaal
		nanogram/ g	nanogram/ g	microgram/m <sup>3</sup>
	<b>Gekalibreerde data</b>			
64-17-5	Ethanol	29,8	149,2	133
67-64-1	Aceton	180,9	934,0	830
75-15-0	Koolstofdioxide (CO <sub>2</sub> )	4,9	7,9	7
78-93-3	Methyl Ethyl Keton (MEK)	12,6	62,5	56
108-10-1	Methyl Isobutyl Keton (MIK)	167,5	542,0	482
	<b>Indicatieve data</b>			
463-58-1	Carbon Oxide Sulfide (COS)	3,5	8,1	7
115-11-7	1-Propene, 2-methyl-	3,9	6,3	6
067-56-1	Methanol	8,6	17,1	15
075-07-0	Acetaldehyde	15,3	19,5	17
075-65-0	2-Propanol, 2-methyl-	2,0	4,5	4
078-83-1	1- Propanol, 2- methyl -	3,2	3,2	3
078-84-2	Propanal, 2- methyl -	6,4	11,7	10
078-85-3	Methacrolein	5,5	8,1	7
078-94-4	Methyl vinyl ketone (MVK)	6,0	7,9	7
534-22-5	Furan, 2- methyl -	10,3	15,2	13
930-27-8	Furan, 3- methyl -	3,8	5,5	5

590-86-3	Butanal, 3- methyl -	4,0	5,8	5
107-87-9	Methyl propyl ketone (MPK)	2,5	2,5	2
066-25-1	Hexanal	2,0	2,5	2
110-12-3	2-Hexanone, 5-methyl-	3,5	9,3	8
108-94-1	Cyclohexanone	3,8	9,0	8
100-52-7	Benzaldehyde	1,6	1,6	1

Voor de meeste stoffen genoemd in Tabel 11 bestaan (verschillende typen) grenswaarden. De berekende maximale concentraties van stoffen in lucht, op één meter hoogte, vallen hier in alle gevallen (ruim) onder. Op basis van dit experiment betekent dit dat inhalatie van deze stoffen niet tot gezondheidsproblemen leidt. Wel kan het zo zijn dat deze omstandigheden bepaalde geuren kunnen worden waargenomen.