



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Kortlægning samt miljø- og sundheds- mæssig vurdering af nonylphenol og nonylphenol- ethoxylater i tekstiler

Kortlægning af kemiske stoffer i
forbrugerprodukter nr. 120, 2012

Titel:

Kortlægning samt miljø- og sundhedsmæssig
vurdering af nonylphenol og
nonylphenoethoxylater i tekstiler

Redaktion:

Dorthe Rasmussen, Tina Slothuus, Morten Bjergstrøm,
Anne Rathmann Pedersen, Dorthe Nørgaard Andersen,
Poul Bo Larsen og Brian Svend Nielsen
DHI

Sidsel Dyekjær og Jette Rud Heltved
Miljøstyrelsen

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

Ar:

2012

ISBN nr.

978-87-92903-69-3

Ansvarsfraskrivelse:

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.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	5
Konklusion og sammenfatning	7
Summary and conclusion	11
1. Indledning	15
1.1 Karakterisering af NP og NPE.....	15
1.1.1 Fysisk kemiske egenskaber (NP og 4-NP)	16
1.1.2 Fysisk kemiske egenskaber (NPE)	16
1.1.3 Klassificering af NP og NPE	17
1.1.4 Nuværende regulering af nonylphenol og nonylphenolethoxylater	18
1.1.5 Risiko for det ydre miljø	19
1.1.6 Risiko for sundhedseffekter på mennesker.....	20
1.1.7 Andre kilder til NP og NPE.....	20
1.2 Opsamling	21
2. Indsamling af oplysninger om nonylphenol og nonylphenolethoxylater i tekstiler	22
2.1 Anvendelser af NP og NPE i tekstilindustrien.....	22
2.2 Import af tekstiler	23
2.2.1 Tidligere tekstilprojekter og projekter med relevans for dette projekt.....	23
2.2.2 Google søgning	24
2.2.3 Krav til indhold af NP og NPE i miljømærkede tekstiler.....	25
2.2.4 Kontakt til indkøbere	25
2.3 Resultater fra litteratursøgningen.....	26
2.4 Indledende eksponeringsvurderinger (mennesker).....	29
2.4.1 Eksponering ved hudkontakt (ECHA, 2010)	29
2.4.2 Eksponering gennem munden	31
2.4.3 Parametre, som anvendes i eksponeringsberegningerne.....	32
2.5 Indledende risikovurderinger	33
3. Analyser af NP og NPE i tekstilprodukter	39
3.1 Udvælgelse af produkter til analyse	39
3.2 Kemiske analyser	40
3.3 Resultater af kemiske analyser	41
3.3.1 Resultater - analyser på tekstiler før vask	42
3.3.2 Resultater – analyser på tekstiler efter vask.....	43
3.3.3 Resultater og diskussion – analyser med kunstig sved og spyt	45
3.4 Sammenfatning af analyseresultaterne	46
3.5 Sammenligning med litteraturværdierne	47
4. Sundheds- og miljømæssige vurderinger	49
4.1 Sundhedsvurderinger	49
4.1.1 Eksponering ved brug af nyt uvasket tøj, hvor migrationen er målt	49
4.1.2 Eksponering for brug af nyt uvasket tøj, hvor migrationen ikke er målt.....	52
4.1.3 Eksponering ved brug af nyt vasket tøj	53
4.1.4 Risikovurdering.....	54

4.2 Miljøvurderinger.....	56
5. Konklusion og anbefalinger	60
Referencer	62
Bilag A: Baggrundsmateriale til kortlægningen	65
Bilag B: Nonylphenol (NP) - Uddledning af systemisk DNEL for den almene forbruger	77
Bilag C: Overfladeareal af børn og voksne	82

Forord

Projektet ”Kortlægning samt miljø- og sundhedsmæssig vurdering af nonylphenol og nonylphenoethoxylater i tekstiler” blev gennemført i perioden oktober 2009 – august 2012.

Nonylphenoethoxylater (NPE) kan anvendes i forskellige processer under fremstillingen af tekstiler, og rester af NPE samt nonylphenol (NP), som er et af dets nedbrydningsprodukter, er fundet i tekstiler. NP er anerkendt som både et sundheds- og miljøfarligt stof.

Formålet med projektet er at bidrage til en vurdering af, hvor stort et problem forekomsten af NPE i tekstiler er for danske forbrugere og det omgivende (ydre) miljø.

Projektet er gennemført af DHI, med seniorsagsbehandler Dorte Rasmussen som projektleder og Tina Slothuus, Morten Bjergstrøm, Anne Rathmann Pedersen, Dorte Nørgaard Andersen, Poul Bo Larsen og Brian Svend Nielsen som projektdeltagere. Eurofins har stået for de kemiske analyser.

Sidsel Dyekjær og Jette Rud Heltved fra Miljøstyrelsen samt Tina Slothuus og Dorte Rasmussen fra DHI har siddet i følgegruppen for projektet.

Konklusion og sammenfatning

Det overordnede formål med projektet er at bidrage til en vurdering af, hvor stort et problem nonylphenol (NP) og nonylphenoethoxylater (NPE) i tekstiler er for de danske forbrugere og det omgivende (ydre) miljø.

NPE er nonioniske tensider, dvs. ikke elektrisk ladede overfladeaktive stoffer. NPE anvendes ved fremstilling af tekstiler og indgår bl.a. som hjælpepestof i forbindelse med rensning og skylning af tekstiler, især uld men også bomuld, og ved farvning og blegning af tekstiler.

NPE nedbrydes bl.a. til NP, som længe har været i fokus på grund af stoffets sundheds- og miljøfarlige egenskaber. Anvendelsen af NP og NPE er reguleret gennem REACH, EU's kemikalielovgivning. Her fastsættes begrænsninger for brugen af NP og NPE i tekstilfremstillingen, men der er ingen regulering af, hvor meget NP og NPE der må være i importerede tekstiler.

Der må ikke anvendes alkylphenoler og -ethoxylater, herunder NP og NPE, i produktionen af tekstiler, der har det nordiske miljømærke Svanen eller EU's miljømærke Blomsten.

Ifølge brancheorganisationen "Dansk tekstil og beklædning" stiller de fleste danske virksomheder krav til, hvor meget der må være af visse kemikalier i tekstiler - herunder NP og NPE. Syv af de store indkøbere af tekstilvarer til Danmark blev kontaktet. Hovedparten af dem oplyste, at de har en grænse for, hvor meget NPE der kan accepteres i de færdige tekstilvarer. Denne grænse ligger mellem 100-250 mg NPE/kg tekstil. Hvis grænsen overskrides, forsøger importvirksomheden at finde kilden og derefter at få begrænset eller fjernet indholdet. Tekstilproducenten kan eventuelt anvende alternativer til NPE, f.eks. alkoholethoxylater. Når koncentrationerne holder sig under grænsen, accepterer importvirksomheden indholdet. Det vurderes dog, at disse grænser ikke er baseret på sundhedsmæssige vurderinger. De kontaktede virksomheder oplyste, at NPE anvendes i mange processer i importerede tekstiler og metervarer og måske i flere led i varekæden, og derfor er det svært at undgå stofferne i tekstilerne.

Der blev foretaget en litteratursøgning efter data for målte koncentrationer af NP og NPE i tekstilprodukter, og i alt 116 analyseresultater blev identificeret. I tre af analyseresultaterne lå koncentrationen af NPE over 6.000 mg NPE/kg tekstil, mens resten af koncentrationerne lå under 3.200 mg NPE/kg tekstil. I en del af prøverne blev der ikke fundet NP eller NPE. Den gennemsnitlige koncentration af nonylphenoethoxylat var på 670 mg/kg, og den højeste koncentration blev målt til 14.100 mg NPE/kg tekstil.

I de indsamlede litteraturredata var der generelt meget få oplysninger om oprindelsesland for de analyserede tøjprøver, og det kan derfor ikke vurderes, om der er en sammenhæng mellem oprindelsesland og indhold af nonylphenoethoxylat.

På basis af de i litteraturen fundne data for målte NP- og NPE-koncentrationer i tekstilerne og på basis af antagelser om, hvor hurtigt henholdsvis NP og NPE frigives til sved og spyt, blev der foretaget indledende vurderinger af, hvor meget et menneske kan blive eksponeret for NP og NPE fra tøj. Denne indledende vurdering blev anvendt i udvælgelsen af, hvilke produkter der blev udtaget til kemisk analyse.

I projektet blev 15 vareprøver analyseret for indhold af NP og NPE (før vask). Vareprøverne blev dels valgt ud fra, at de større eksportlande skulle være repræsenteret og dels ud fra indledende eksponeringsvurderinger, der bl.a. viste, at børn er mere udsat for NP og NPE i tekstiler end voksne. Ud fra disse kriterier blev børnetøj (sengetøj, luffer, undertøj, jeans og T-shirts) fra Kina (7 prøver), Bangladesh (3 prøver), Indien (2 prøver), Pakistan, Tyrkiet og Cambodia (1 prøve fra hvert land) udvalgt til indkøb og efterfølgende analyse.

Som nævnt anvender en del firmaer grænseværdier for, hvor meget NPE der må være i indkøbte tekstiler, før de iværksætter nærmere undersøgelser. For analyserne af det indkøbte børnetøj lå 33% af målingerne over den laveste grænseværdi på 100 mg NPE/kg tekstil og 20% af målingerne over den højeste grænseværdi på 250 mg NPE/kg tekstil. For de fundne litteraturdata lå 50% af analyseresultaterne over 100 mg NPE/kg tekstil og 42% over 250 mg NPE/kg tekstil. Disse grænseværdier på 100 mg/kg tekstil og 250 mg/kg tekstil er dog som tidligere nævnt næppe baseret på sundhedsmæssige vurderinger.

Den højeste koncentration af NPE, der blev målt i det indkøbte børnetøj, lå på 310 mg NPE/kg tekstil, og gennemsnittet lå på 96 mg NPE/kg tekstil. Der blev ikke fundet et mønster for hvilke tekstiltyper (bomuld eller polyester, økologisk eller ikke økologisk), der indeholder særligt høje koncentrationer af NP og NPE. Der er tendens til, at de tekstiler, der har en højere koncentration af NPE, også har én til flere kraftige farver. Tøjet fra Kina – bortset fra en naturfarvet sweater – havde generelt højere koncentrationer af NPE.

Koncentrationerne var generelt lavere i det indkøbte børnetøj end de koncentrationer, der blev fundet i litteraturstudierne. Der kan dog være tale om en tilfældighed, da der i projektet kun er analyseret et begrænset antal vareprøver. For at undersøge om NP og NPE bliver fjernet ved vask, blev de vareprøver, hvor der var målt et højt indhold af NPE, vasket og analyseret. Resultaterne af disse undersøgelser viste, at det samlede indhold af NPE i tøjet falder ved vask, men at der stadigvæk kan være restkoncentrationer af NPE i tøjet. Fjernelsen af NPE ved en vask varierede mellem 25% og 99,9%. Analyserne viste også, at indholdet af nedbrydningsprodukter af NPE, f.eks. kortkædede ethoxylater og NP, i visse tilfælde blev forhøjet ved vask. Dette tyder på, at en del af den observerede fjernelse af NPE ved vask skyldes nedbrydning og ikke en reel fjernelse.

Da mennesker kan optage kemikalier gennem huden, og de indledende eksponeringsvurderinger viste, at optagelsen gennem hud kan være en vigtig eksponeringsvej for NPE, blev der lavet forsøg med kunstig sved med de tøjtyper, hvor der var målt et markant indhold af NPE. Målingerne viste, at NPE kan migrere (vandre) til sved, men også at omfanget af migrationen afhænger af tøjtypen. Der blev kun målt en ubetydelig migration af NPE fra sengetøjet til sved, mens der blev målt en migration fra jeans til sved på mellem 13 og 33% af NPE-indholdet i tekstilet. Der blev ikke fundet NP i svedekstraktet.

Der blev udført én måling af migrationen fra ydersiden af luffer til spyt. Lufferne blev valgt, da der var målt et væsentligt indhold af NPE i lufferne, og fordi den indledende eksponeringsvurdering viste, at mængden af NPE, som optages ved at et barn sutter på ydersiderne af lufferne, kan være væsentlig. Der blev dog målt en meget begrænset migration på 2% af NPE-indholdet og under 3% af NP-indholdet i lufferne (analysen er begrænset af detektionsgrænsen for NP).

For at undersøge om indholdet af NP og NPE kan påvirke forbrugerne blev den totale optagelse af NP og NPE beregnet på baggrund af de målte migrationer og sammenlignet med DNEL-værdien for NP. DNEL (Derived No Effect Level) er den største mængde af et kemisk stof, som en forbruger kan optage, uden at der er en sundhedsmæssig risiko for forbrugeren. DNEL for hvor meget NP der må optages i kroppen, blev i dette projekt beregnet til 0,005 mg NP/kg legemsvægt pr. dag baseret på en NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) for den kritiske effekt for stoffet NP (effekter på nyrerne). I modsætning til de fleste andre stoffer danner NPE et nedbrydningsprodukt (metabolit),

som er mere giftigt end udgangsstoffet, nemlig NP. NPE er derfor her tillagt den samme systemiske giftighed som NP (målt som mg NP/kg legemsvægt). Dette er naturligvis en tilnærmelse, da NPE ikke altid nedbrydes 100% til NP og kan blive udskilt fra kroppen i urinen som en kortkædet NPE. US EPA (2010) refererer dog til andre undersøgelser, hvor det blev konkluderet, at pattedyr omsætter NPE til NP.

På basis af de analyseresultater, der blev opnået i projektet, blev der udført beregninger af børns eksponering for NPE fra flere stykker tøj på en gang. Resultaterne viste, at ved en worst-case betragtning, hvor et barn der får nyt, uvasket tøj på 1 gang hver 14. dag og bærer de jeans, undertøj og T-shirts, der giver den højeste optagelse gennem huden på samme tid, kan den samlede risikokarakteriseringsratio (RCR) ved brug af jeans, undertøj og T-shirts, (samt handsker og sengetøj) beregnes til 1,4. Ifølge disse beregninger kan et barns optagelse af NP ved brug af nyt, uvasket tøj således give en RCR over 1, hvilket indikerer en forøget sundhedsrisiko. Ved en gennemsnitsbetragtning i forhold til indholdet af NP i tøjet ses en RCR på 0,78 ved brug af nye uvaskede jeans, undertøj og T-shirts samtidig over en 14 dages periode. Såfremt tøjet er vasket en gang, før det bruges, ses en betydelig reduktion i eksponeringen for henholdsvis NP og NPE med en samlet RCR på 0,41 ved brug af tøj med de højeste koncentrationer af NPE.

En RCR-værdi på 1,4 skal dog også tolkes i forhold til de usikkerheder og antagelser, der er lavet i forbindelse med beregningerne. Det vurderes således, at den anvendte DNEL-værdi for NP er meget forsigtigt sat, da man i forbindelse med det dyreforsøg, der anvendes til beregningen, antager, at der kun forekommer en systemisk optagelse på 10% efter oral eksponering for NP. Ved en sådan antagelse sættes DNEL-værdien 10 gange lavere, end hvis den systemiske optagelse antages at være 100%. Endvidere antager man i eksponeringsscenarierne for hudkontakt med tøj en lige så høj frigivelse af NP og NPE som i migrationstest, hvor gennemvædet tøj ekstraheres med kunstig sved. Dernæst antages det i denne undersøgelse, at 10% af det frigivne stof absorberes gennem huden, hvilket må anses som det højest mulige ud fra de foreliggende data – især for NPE kunne absorptionen forventes lavere end de 10% pga. af dette stofs højere molvægt. Alle disse antagelser medvirker til at der kan beregnes en højere RCR-værdi.

Der er imidlertid rapporteret væsentligt højere koncentrationer af NP/NPE i tekstiler i litteraturen end set i dette projekt. Tekstiler, der indeholder disse stoffer, vurderes derfor at kunne udgøre en betydelig kilde til udsættelse for NP/NPE i dagligdagen. Der kan derfor være god mening i at søge at reducere indholdet af NP og NPE i tekstiler mest muligt - dels for at opnå større beskyttelse imod nyrebeskadigende effekter, men da stofferne er under mistanke for hormonforstyrrende effekter - også for at imødegå eventuelle kombinationseffekter mellem henholdsvis NP og NPE og andre hormonforstyrrende stoffer, som mennesker kan komme i kontakt med i hverdagen.

Børn og voksne kan desuden blive eksponeret for NP og NPE fra andre kilder, f.eks. maling, lakker, hårfarver, lædervarer og papirvarer. EU har dog i 2002 (EU, 2002) vurderet, at den systemiske eksponering for NP fra de fleste andre forbrugerprodukter er udfaset, og bidraget fra de nævnte kilder vil derfor være minimal.

For at undersøge hvorvidt tekstilers indhold af NP og NPE belaster miljøet, blev der beregnet en konservativt bestemt gennemsnitskoncentration i vandmiljøet (PEC – beregnet miljøkoncentration) for NP på basis af renseanlægsdata for 2007-2009. PEC blev beregnet til at ligge tæt på 0,02 µg NP/l, som er ca. 10 gange lavere end den beregnede nuleffekt-koncentration (PNEC) på 0,33 µg NP/l. Dette skyldes, at hovedparten af de danske husstande er tilknyttet renseanlæg, som fjerner en stor andel af NP og NPE i spildevandet. Der er dog alligevel god grund til at reducere udledningen, da vandrammedirektivet indeholder et mål om, at udledninger emissioner og tab skal ophøre.

Tekstilers bidrag til den samlede NP-belastning af det ydre miljø blev beregnet til at udgøre ca. 86% (på basis af målinger i dette projekt) henholdsvis 200% (på basis af litteraturværdier) af den

samlede NP-belastning af det ydre miljø. Selvom der er tale om grove beregninger, kan dette resultat bruges som en indikation for, at bidraget fra tekstiler til den samlede koncentration af NP i spildevandet er væsentlig.

Summary and conclusion

The overall objective of this project is to contribute to an assessment of the magnitude of the problem nonylphenol (NP) and nonylphenol ethoxylates (NPE) in textiles constitute for the Danish consumers and the ambient (external) environment.

NPEs are nonionic surfactants, i.e. non-electrically charged surfactants. NPE is used in the production of textiles and is i.a. used as an adjuvant for cleaning and rinsing of textiles, especially wool but also cotton, and for dyeing and bleaching of textiles.

NPE decomposes to NP among others, which has long been in focus because of its health and environmentally hazardous properties. The use of NP and NPE is regulated by REACH, the EU chemicals legislation. REACH lays down limitations of use of NP and NPE in textile production, but there is no regulation of the amounts of NP and NPE allowed in imported textiles.

Alkyl phenols and -ethoxylates, including NP and NPE may not be used in the production of ecolabelled textiles (the Nordic Swan or the EU Flower)

According to the trade organisation "Dansk tekstil og beklædning" (Danish textile and clothing), most Danish companies set limits for the amount of certain chemicals in textiles - including NP and NPE. Seven of the major buyers of textile products for Denmark were contacted. The majority reported that they have a limit for the acceptable amount of NPE in the finished textile products. This limit is between 100 and 250 mg NPE/kg textile. If this limit is exceeded, the import company tries to find the source, and to have the content either reduced or eliminated. It is estimated that these limits are not based on health assessments. The textile producer may use alternatives to NPE, for example alcohol ethoxylates. When the concentrations remain below the limit, the import companies accept the content. The contacted companies indicated that NPE is used in many processes in imported textiles and fabrics, and perhaps in several stages within the product chain, and therefore it is difficult to avoid the substances in the textiles.

A literature search was made for data on measured concentrations of NP and NPE in textile products, and a total of 116 analytical results were identified. In three of the analysis results, the concentration of NPE was higher than 6,000 mg NPE/kg textile, while the rest of the concentrations were below 3,200 mg NPE/kg textile. Some of the samples did not reveal NP or NPE. The average concentration of nonylphenol ethoxylate was 670 mg/kg, and the highest concentration was measured to be 14,100 mg NPE/kg textile.

In the collected literature data, there was generally very little information on the country of origin for the analysed textile samples, and therefore it cannot be concluded whether there is a connection between the country of origin and the content of nonylphenol ethoxylate.

Based on the measured NP and NPE concentrations in textiles and based on assumptions about how quickly NP/NPEs are released to sweat and saliva, initial assessments were made on the extent of exposure of a person to NP/NPEs from clothes. This initial assessment was used in the selection of products for chemical analysis.

In this project, 15 textile samples were analysed for content of NP and NPE (before washing). The samples were chosen on the condition that the large exporting countries should be represented and

on the basis of the preliminary exposure assessments, showing i.a. that children are exposed to NP and NPE in textiles to a higher extent than grown-ups. Therefore, children's wear (bed-linen, mittens, underwear, jeans and T-shirts) from China (7 samples), Bangladesh (3 samples), India (2 samples), Pakistan, Turkey and Cambodia (1 sample from each country) were selected for acquisition and subsequent analysis.

As mentioned, some companies use limit values for the allowed amount of NPE in imported textiles, before they initiate closer examinations. The analyses of the purchased children's wear showed that 33% of the measurements were above the lowest limit value of 100 mg NPE/kg textile, and 20% were above the highest limit value of 250 mg/kg textile. For the literature data, 50% of the analytical results were higher than 100 mg NPE/kg textile, and 42% were higher than 250 mg NPE/kg textile. It should be noted that these limit values of 100 mg/kg textile and 250 mg/kg textile are hardly based on health assessments.

The highest concentration of NPE measured in the purchased children's wear was 310 mg NPE/kg textile, and the average concentration was 96 mg NPE/kg textile. No pattern was found regarding the types of textile (cotton or polyester, organic or non-organic) containing elevated concentrations of NP and NPE. Textiles with a higher concentration of NPE tend also to have one or more bright colours. Generally, the textiles from China - except a naturally coloured sweater - had higher concentrations of NPE.

In general, the concentrations were lower in the purchased children's wear than the concentrations found in the literature studies. But this may be mere coincidence as only a very limited number of textile samples were analysed. In order to investigate whether NP and NPE is removed by washing, the samples with a measured high content of NPE were washed and analysed. The results of these tests showed that washing reduces the total content of NPE in the textiles, but that there may still be residual concentrations of NPE in the textiles. The removal of NPE by one single washing varied between 25% and 99.9%. The analyses also showed that the content of NPE metabolites, e.g. short-chained ethoxylates and NP, increased by washing in some cases. This indicates that part of the observed removal of NPE by washing is the result of decomposition and not an actual removal.

As humans can absorb chemicals through the skin and the preliminary exposure assessments showed that dermal absorption may be an important route of exposure for NPE, tests with artificial sweat were performed on the textile types with a measured significant content of NPE. The tests showed that NPE can migrate to sweat, but also that the extent of the migration depends on the type of textile. Only a negligible migration of NPE to sweat from bed-linen was measured, while the measured migration to sweat from jeans was between 13% and 33% of the NPE content of the textile. NP was not found in the sweat extract.

Only one test was made on the migration from the outside of mittens to saliva. The mittens were chosen because a considerable content of NPE had been found in the mittens and because the initial exposure assessment showed that the absorption for a child sucking its mittens may be significant. However, only a very limited migration of 2% of the NPE content and less than 3% of the NP content in the mittens were measured in the test (the analysis is limited by the detection limit for NP).

In order to examine whether the content of NP and NPE can affect the consumers, the total absorption of NP and NPE was calculated based on the measured migrations and compared with the DNEL-value for NP. DNEL (Derived No Effect Level) is the largest amount of a chemical substance a consumer can absorb without a health risk. In this project, the DNEL for the allowed amount of NP absorption into the body was calculated to 0.005 mg NP/kg body weight per day, based on a NOAEL for the critical effect of the substance NP (effects on the kidneys). Unlike most other substances, NPE forms a decomposition product (metabolite), which is more toxic than the

precursor, namely NP. Therefore, NPE has been assigned to the same systemic toxicity as NP (measured as mg NP/kg body weight). This is obviously an approximation, since NPE does not always degrade 100% to NP and can be excreted from the body in the urine as a short-chain NPE. However, the U.S. EPA (2010) refers to other studies concluding that mammals convert NPE to NP.

Based on the analysis results obtained in this project, children's exposure to NPE from several pieces of clothing worn at the same time was calculated. The results showed that in a worst-case scenario, where a child wears new unwashed clothes 1 time every 2 weeks, and wears jeans, underwear and T-shirts that gives the highest absorption through the skin at the same time, the overall risk characterization ratio (RCR) when using jeans, underwear and T-shirts (as well as gloves and bed-linen) is calculated to 1.4. According to these calculations, a child's absorption of NP when using new unwashed clothes can thus give an RCR above 1, indicating an increased health risk. At an average relative to the content of NP in the clothes, an RCR of 0.78 is seen when using new unwashed jeans, underwear and T-shirts at the same time over a period of 2 weeks. If the clothes have been washed once before use, a considerable reduction is seen in the exposure to NP/NPE, respectively, with a total RCR of 0.41 when using clothes with the highest concentrations of NPE.

An RCR-value of 1.4 must also be interpreted in relation to the uncertainties and assumptions made in the calculations. It is thus assessed that the used DNEL-value for NP is very prudent, as it is assumed in relation to the animal test used for the calculation that a systemic absorption of 10% only occurs after oral exposure of NP. In such an assumption, the DNEL-value is set 10 times lower than if the systemic absorption is anticipated to be 100%. Furthermore, the exposure scenarios for skin contact with clothes assume an equally high release of NP and NPE in the migration tests, where clothing is extracted with artificial sweat. Then it is assumed in this study that 10% of the released substance is absorbed through the skin, which may be regarded as the highest possible absorption through the skin based on the available data - especially for NPE, the absorption could be expected to be lower than the 10% because of the higher molecular weight of this substance. All these anticipations may result in the calculation of a higher RCR value.

However, the literature reported significantly higher concentrations of NP/NPE in textiles than seen in this project. Textiles containing these substances are therefore assessed to be a significant source of exposure to NP/NPE in daily life. It therefore makes good sense to try and reduce the levels of NP and NPE in textiles as much as possible, partly to achieve better protection against nephrotoxicity effects, but also, because these substances are suspected of endocrine disrupting effects, to overcome any possible combination effects of NP/NPE, respectively, and other endocrine disruptors which humans may come into contact with in daily life.

Children and adults can also be exposed to NP and NPE from other sources, e.g. paints, varnishes, hair dyes, leather goods and stationery. However, the EU (EU, 2002) estimated that the systemic exposure to NP from most other consumer products is phased out and that the contribution from these sources therefore will be minimal.

In order to examine whether the content of NP and NPE in textiles has an impact on the environment, a conservatively estimated concentration in the aquatic environment was calculated (PEC - calculated environmental concentration) for NP based on data for 2007-2009 from wastewater treatment plants. PEC was calculated to be close to 0.02 µg NP/L, which is approx. 10 times below the predicted no effect concentration (PNEC) of 0.33 µg NP/L. This is because the majority of Danish households are associated with wastewater treatment plants that remove a large proportion of NP and NPE in sewage. There is however still good reasons to reduce the emission given the fact that the Water Framework Directive includes a target that emissions must cease.

The contribution of textiles to the total NP-load of the external environment was calculated to be approx. 86% (based on measurements in this work), and 200% (based on literature values), respectively, of the total NP-load of the external environment. Even though these results are based on very rough calculations, it may be used as a preliminary indication of the possible significance of the contribution of textiles to the total concentration of NP in wastewater.

¹ Ved omregning fra NPE til NP divideres med 2,8

1. Indledning

Nonylphenoethoxylater (NPE) er nonioniske tensider, der bl.a. anvendes som hjælpestoffer ved en række industrielle fremstillingsprocesser, f.eks. fremstilling af tekstiler. NPE nedbrydes bl.a. til nonylphenol (NP), som længe har været i fokus pga. stoffets sundheds- og miljøfarlige egenskaber.

En risikovurdering af NP under EU har vurderet, at forbrugerens eksponering for NP og NPE gennem tekstiler er minimal, og der blev ikke foretaget yderligere vurdering af denne eksponeringsvej (EU, 2002). Samtidig er der dog gennem tiden i Danmark og i andre lande, f.eks. Sverige og Norge, udført analyser af indholdet af NP og NPE i tekstiler, hvor der i nogle tilfælde er påvist et markant indhold. Miljøstyrelsen har derfor fundet det relevant at få analyseret indholdet af NP og NPE i forskellige importerede tekstiltyper på det danske marked og få foretaget en miljø- og sundhedsmæssig vurdering af nonylphenol og nonylphenoethoxylater i tekstiler.

Det overordnede formål med dette projekt er at vurdere indholdet af NP og NPE i tekstiler og bidrage til en vurdering af, hvor stort et problem nonylphenol (NP) og nonylphenoethoxylater (NPE) i tekstiler er for de danske forbrugere og det omgivende (ydre) miljø.

Sundheds- og miljøvurderingerne i projektet er baseret både på en indsamling af allerede tilgængelig viden på området, suppleret med målinger af NP og NPE i tekstilprøver, der er udvalgt med fokus på beklædnings tekstiler og sengelinned, hvor eksponering af mennesker vurderes at være væsentlig.

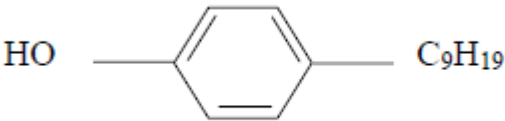
1.1 Karakterisering af NP og NPE

Der er udarbejdet en EU risikovurdering af nonylphenol (NP) og 4-nonylphenol (forgrenede) (4-NP) (EU, 2002). NP dækker i princippet alle isomerer af nonylphenol, mens 4-NP (forgrenet) kun dækker 4-nonylphenoler, hvor nonylgruppen er forgrenet. De kommercielt fremstillede NP'er er overvejende 4-NP med en varieret og udefineret grad af forgrening i nonylgruppen.

Følgende data er hentet fra ovennævnte risikovurderingsrapport.

1.1.1 Fysisk kemiske egenskaber (NP og 4-NP)

CAS-nr.: 25154-52-3 (NP)
84852-15-3 (4-NP)

Kemisk struktur	
Molekylvægt:	220,3 g/mol
Kogepunkt:	287-310°C
Smeltepunkt:	-8-10°C
Densitet:	0,949-0,952 ved 20°C
Damptryk:	0,9 Pa ved 25°C
Vandopløselighed:	11 mg/l ved 20°C (data fra IUCLID, afhængig af pH)
Log Kow:	4,48

1.1.2 Fysisk kemiske egenskaber (NPE)

CAS-nr.: 68412-54-4
9016-45-9
26077-38-3
37205-87-1
127087-87-0

De fysiske kemiske egenskaber af NPE afhænger bl.a. af antallet af ethoxygrupper. NPE er mere vandopløseligt end NP, har et højt kogepunkt og smeltepunkt og vil være i fast form ved stuetemperatur. NPE har endvidere et negligerbart damptryk. Molvægten afhænger af antallet af ethoxygrupper (tabel 1.1).

TABEL 1.1
SAMMENHÆNG MELLEM ANTALLET AF ETHOXYGRUPPER OG MOLVÆGT FOR NONYLPHENOL (NP) OG NONYLPHENOLETHOXYLATER (NPE)

Antal ethoxygrupper	Molvægt (g/mol)	Notation anvendt
0	220,3	NP
1	264,3	NPE ₁
2	308,3	NPE ₂
3	352,3	NPE ₃
4	396,3	NPE ₄
5	440,3	NPE ₅
6	484,3	NPE ₆
7	528,3	NPE ₇
8	572,3	NPE ₈
9	616,3	NPE ₉
10	660,3	NPE ₁₀
11	704,3	NPE ₁₁
12	748,3	NPE ₁₂
13	792,3	NPE ₁₃
14	836,3	NPE ₁₄
15	880,3	NPE ₁₅

Ofte angives antallet af ethoxylatgrupper i NPE med et efterfølgende tal skrevet med sænket skrift. NPE₁ refererer således til nonylphenolethoxylat med en ethoxykædelængde på 1, NPE₂ referer til en ethoxykædelængde på 2 og NPE₃₋₁₅ til en ethoxykædelængde på mellem 3 og 15.

1.1.3 Klassificering af NP og NPE

Fra den 1. december 2010 skal nonylphenol (NP) klassificeres ifølge CLP-forordningen:

- Repr. 2; H361fd (Reproduktionstox. Kategori 2: Mistænkt for at skade forplantningsevnen eller det ufødte barn)
- Acute Tox. 4 H302 (Akut tox. Kategori 4: Farlig ved indtagelse)
- Skin Corr. 1B; H314 (Hudætsning. Kategori 1B: Forårsager svære forbrændinger af huden og øjenskader)
- Aquatic Acute 1 H400 (Akut tox. Kategori 1: Meget giftig for vandlevende organismer)
- Aquatic Chronic 1 H410 (Kronisk tox. Kategori 1: Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer)

Herudover skal nonylphenol frem til 1. juni 2015 sideløbende klassificeres ifølge de gamle regler (Miljøstyrelsen, 2010):

- Xn (Sundhedsskadelig); R22: Farlig ved indtagelse
- C (Ætsende); R34: Ætsningsfare
- Rep.3 (reproduktionstoksisk); R62: Mulighed for skade på forplantningsevnen
- Rep.3 (reproduktionstoksisk); R63: Mulighed for skade på barnet under graviditeten
- N; R50/53: Meget giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet.

Nonylphenoethoxylater, NPE er ikke optaget på listen over farlige stoffer. Der findes dog selvklassificeringer for en del NPE-forbindelser. Disse varierer noget fra leverandør til leverandør, se tabel 1.2. NPE er dog generelt klassificeret som sundhedsskadelig (Xn R22: Farlig ved indtagelse), lokalirriterende (Xi R41: Risiko for alvorlig øjenskade) eller Xi R36/38: Irriterer øjnene og huden). Derudover er NPE i de fleste tilfælde klassificeret med N R51/53: Giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet, R52/53: Skadelig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet) eller R53: Kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet.

TABEL 1.2
SELVKLASSIFICERING AF NPE

CAS-nr.	EU-klassificering
68412-54-4 i-NPE-2,5*	Xi: R38 Xn: R22; Xi: R36/38; N: R51/53 Xi: R36/38; R53 Xn: R22 Xi: R41; N: R51/53 Xi: R36/38, N: R51/53 Xn: R22; Xi R36/38 N: R51/53 Xn: R22; Xi R36/38 R53 Xn: R22; Xi; R41 R53
9016-45-9 NPE₁₀	Xi: R36/38; N: R51/53 Xn: R22 Xi; R36/38 Xi R41 R52/53
26077-38-3	Ingen oplysninger om selvklassificering fundet.**
37205-87-1 (i-NPE_n)	Xn: R22; Xi: R41 R53. Xi: R36/38; R53 Xn R22; Xi: R36/38, R53
127087-87-0 Poly(oxy-1,2-ethanediyl), α-(4-nonylphenyl-ω-hydroxy-,forgrenet	Ingen oplysninger om selvklassificering fundet.**

*isoforme

** Bemærk at der siden søgningen er offentliggjort selvklassificering af mange stoffer på ECHA's hjemmeside: www.ECHA.eu

1.1.4 Nuværende regulering af nonylphenol og nonylphenoethoxylater

NP og NPE er reguleret under flere lovgivninger.

Anvendelsen af NP og NPE er reguleret gennem REACH-forordningens² bilag XVII nr. 46 a og b, der foreskriver, at NPE og NP ikke må anvendes i koncentrationer over 0,1% i præparater, som er beregnet til at anvendes til en række konkrete formål, herunder fremstilling af tekstiler og læder, medmindre anvendelsen foregår uden udledning til spildevand, dvs. i et lukket system. NP er også identificeret som et prioriteret farligt stof på listen over prioriterede stoffer i vandrammedirektivets³ bilag X. Det vil sige, at udledninger, emissioner og tab af stoffet på sigt skal bringes til ophør. NPE er også på OSPARs⁴ liste over farlige stoffer⁵. Desuden fastsætter "Bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål" (BEK nr. 1650 af 13. december 2006)

² REACH: Europaparlamentets og Rådets Forordning (EF) Nr. 1907/2006 af 18. december 2006, om registrering, vurdering og godkendelse af samt begrænsninger for kemikalier.

³ Vandrammedirektivet: "Direktiv 2000/60/EF om fastlæggelse af en ramme for Fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger"

⁴ OSPAR: Internationalt samarbejde mellem 15 europæiske lande omkring beskyttelsen af det nordøstlige Atlanterhav

⁵ http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00136_BD%20on%20nonylphenol.pdf.

en grænseværdi for summen af NPE og NP på 10 mg NP pr. kg. tørstof i slam, der må anvendes som f.eks. gødningsmiddel på landbrugsjord.

Ud over denne regulering er NP og NPE på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer, som en undergruppe under gruppen alkylphenolethoxylater (Miljøstyrelsen, 2010), og på EU's prioriteringsliste over stoffer, der skal undersøges yderligere for hormonforstyrrende egenskaber⁶.

Da der ikke er fastsat lovgivningsmæssige begrænsninger for tilstedeværelsen af rester af NPE i tekstiler⁷, er der mulighed for forekomst af NPE (og evt. dets nedbrydningsprodukter) i tekstilprodukter, der importeres fra lande uden for EU, hvor der ikke er begrænsninger for anvendelsen af NPE og NP i fremstillingsprocessen. Der er dog også mulighed for, at NPE og NP kan forekomme i EU-producerede tekstiler, der er fremstillet eller behandlet ved en proces, hvor der ikke er udledning af spildevand.

1.1.5 Risiko for det ydre miljø

De mest almindelige nedbrydningsprodukter fra NPE er, foruden NP, kortkædede NPE med 1-2 ethoxylatenheder (NPE₁₋₂) og kortkædede nonylphenoxycarboxylsyre (NPEC), der alle er relativt stabile i miljøet og mere miljøfarlige end det oprindelige NPE.

I EU-risikovurderingsrapporten for NP (EU, 2002) er der foretaget en risikovurdering for vandmiljøet, hvis resultater beskrives kort nedenfor.

En risikovurdering kan foretages ud fra beregningen af en risikokarakteriseringsratio (forhold) (RCR):

$$RCR_{\text{Miljø}} = \frac{PEC}{PNEC}$$

Hvor

PEC	Den beregnede miljøkoncentration (Predicted Environmental Concentration)
PNEC	Den beregnede nul-effekt koncentration (Predicted No Effect Concentration), der svarer til den højeste koncentration i miljøet, hvor der ikke forventes effekter.

$RCR_{\text{Miljø}} > 1$ indikerer, at det ikke kan udelukkes, at der er en risiko for miljøet, og $RCR_{\text{Miljø}} < 1$ indikerer, at der ikke er risiko for miljøet.

PNEC (den beregnede nul-effekt koncentration) for NP blev i EU's risikovurderingsrapport beregnet til 0,33 µg/l (vandmiljøet) (EU, 2002). Denne værdi er i overensstemmelse med den AA-EQS på 0,3 µg/l, der er fastsat i direktiv om miljøkvalitetskrav og dermed også optaget i Miljøministeriets bekendtgørelse BEK nr. 1022 af 25. august 2010 som miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet.

Studier har vist, at NP har hormonforstyrrende (østrogene) effekter på fisk, men dog kun ved koncentrationsniveauer væsentligt over PNEC-værdien (EU, 2002).

NP kan i nogen grad opkoncentreres i fisk, og der er målt en bioakkumuleringsfaktor (BCF)⁸ i fisk på op til 1,300 (EU, 2002). Desuden er NP karakteriseret som potentielt bionedbrydeligt (EU, 2002).

⁶ Endocrine Disrupters Website. European Commission Environment: http://ec.europa.eu/environment/endocrine/strategy/short_en.htm

⁷ Der er dog i 2011 på svensk foranledning igangsat nye drøftelser mellem EU-landene om at indføre et forbud under REACH.

⁸ BCF = forholdet mellem koncentrationen i fisk (mg/kg våd vægt) og i vand (mg/kg vand)

NP fjernes kun delvist i renseanlæg. Beregninger antyder, at ca. 34% fjernes med slammet, ca. 24% nedbrydes, knapt 7% fordampes og de resterende 35% udledes til vandmiljøet (EU, 2002).

NP vil derfor også kunne havne i landbrugsjorden, når spildevandsslam bruges som gødning på markerne (BLST, 2010). Talrige undersøgelser har dog vist, at NP ikke optages i planter, og mennesker vil derfor hverken blive eksponeret for NP gennem afgrøder fra slamgødgede marker eller gennem mælk og kød fra dyr, som har græsset på slamgødgede marker (Tema Ved Centret For Bæredygtig Arealanvendelse, 2001).

1.1.6 Risiko for sundhedseffekter på mennesker

En risikovurdering for sundhedseffekter på mennesker ved kontakt med NP i tekstiler kan, ligesom når der ses på effekter på miljøet, foretages ud fra beregningen af et risikokarakteriseringsratio (RCR_{Human}):

$$RCR_{Human} = \frac{U_{total}}{DNEL}$$

Hvor

U_{total} er den beregnede totale eksponering for stoffet i mennesket
 $DNEL$ er Derived No Effect Level, som her svarer til den højeste optagelse af stoffet i et menneske, hvor der selv ved gentagne eksponeringer over en længere periode ikke forventes effekter på mennesket

$RCR_{Human} > 1$ indikerer, at der er en forøget risiko for sundhedsskadelige effekter, mens $RCR_{Human} < 1$ indikerer et acceptabelt eksponeringsniveau i forhold til beskyttelse mod sundhedsskadelige effekter over for mennesker.

Ifølge risikovurderingen af NP (EU, 2002) har NP en moderat akut giftvirkning. Ved oral indtagelse (gennem munden) er der målt $LD_{50} = 1,200-2,400$ mg/kg (forsøg med rotter) og for en dermal eksponering (hudkontakt) er der målt $LD_{50} = 2,000$ mg/kg (forsøg med kaniner). NP kan desuden virke ætsende på huden og give alvorlig øjenirritation. Der er i et flergenerationsstudie fundet øget forekomst af nyreskader hos rotter, doseret oralt med NP, og der blev bestemt en LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) på 15 mg/kg legemsvægt pr. dag. NP har i en række test vist østrogenlignende effekter. I et reproduktionsstudie over flere generationer, hvor rotter blev doseret oralt med NP, er der fundet forstyrrelser i det reproduktive system (evnen til forplantning) for afkom herunder fremskyndet seksuel modning, øget længde af seksuel cyklus, nedsat vægt af ovarier (æggestokke) og nedsat antal sædceller i 2. afkomsgeneration. På basis af ændringerne i de reproduktive parametre i ovennævnte studie blev der bestemt en NOAEL (No Observed Adverse Effect level) på 15 mg/kg legemsvægt pr. dag.

På basis af ovennævnte data blev der beregnet en intern $DNEL = 0,005$ mg NP/kg legemsvægt pr. dag. Den kritiske effekt er histopatologiske ændringer i nyrer. Bilag B opsummerer de anvendte data og beskriver fastsættelsen af $DNEL$ -værdien ved anvendelse af usikkerhedsfaktorer på i alt 300 for at tage højde for forskel i toksikologisk respons fra dyr til menneske, -forskelle i følsomhed mellem mennesker og ekstrapolation fra et LOAEL niveau til et ikke-effekt niveau (NOAEL). Denne $DNEL$ -værdi kan beskrives som den højeste daglige optagelse af NP, som en person kan tåle, før der opstår en forøget risiko for effekter. NP er et nedbrydningsprodukt fra NPE, og det er mere giftigt end udgangsstoffet. NPE er derfor her tillagt den samme systemiske giftighed som NP (målt som mg NP/kg legemsvægt). Dette er dog en tilnærmelse, eftersom NPE ikke altid nedbrydes fuldstændigt til NP i kroppen, og det kan blive udskilt fra kroppen i urinen f.eks. som en kortkædet NPE.

1.1.7 Andre kilder til NP og NPE

Børn og voksne kan også blive eksponeret for NP og NPE fra andre produkter og materialer end tekstiler. Af andre NP- og NPE-kilder kan nævnes maling, lakker, hårfarver, lædervarer og papirvarer. En canadisk undersøgelse fandt, at eksponering for kosmetikprodukter som bodylotion og parfumer samt for rengøringsmidler med NP og NPE gav anledning til de højeste eksponeringer (CEPA, 1999). I EU's risikovurderingsrapport blev den højeste eksponering for NP fundet for mennesker, der bor tæt på tekstilfabrikker, der anvender NP og NPE i tekstilfremstillingen. Den systemiske eksponering for NP fra de fleste forbrugerprodukter blev vurderet snart at være udfaset og derfor minimal. Dosis af NP ved anvendelse af forbrugerprodukter blev estimeret for brug af pesticider (dosis ved indånding samt ved kontakt med huden er 0,00035 mg/kg legemsvægt pr. gang) og pr. hårfarvning (0,003 mg/kg legemsvægt). For en person på 70 kg, der også blev udsat for NP via fødevareremballage, blev en systemisk eksponering estimeret til i alt ca. 0,0006 mg/kg legemsvægt pr. dag (EU, 2002). Dette er langt under DNEL og viser, at øvrige forbrugerprodukter ikke er en væsentlig NP-/NPE-kilde.

1.2 Opsamling

Nonylphenoethoxylater (NPE) anvendes som hjælpestof ved fremstilling af tekstiler. NPE nedbrydes bl.a. til nonylphenol (NP), som længe har været i fokus på grund af stoffets sundheds- og miljøfarlige egenskaber. Der er fundet rester af NP og NPE i tøj, som kan købes i butikkerne, og derfor kan den almindelige forbruger blive eksponeret for disse stoffer. Da NP og NPE med tiden vil blive vasket ud af tøjet, vil NP og NPE i et vist omfang også havne i miljøet.

NP nedbrydes, men ikke hurtigt, i miljøet (EU, 2002). NP har desuden et potentiale for at blive ophobet i fisk. Den højeste koncentration af NP i vandmiljøet, hvor der ikke forventes effekter er på 0,33 µg/l (PNEC). En vurdering af, hvor stor en risiko NP udgør for miljøet indebærer, at den forventelige koncentration i vandmiljøet (PEC) skal bestemmes og sammenlignes med PNEC. Hvis PEC er lavere end PNEC, forventes det, at NP ikke vil forårsage effekter i miljøet. Studier har desuden vist, at NP har hormonforstyrrende (østrogene) effekter på fisk, men dog ved koncentrationsniveauer væsentligt over PNEC-værdien.

NP er moderat akut giftigt og kan virke ætsende på huden og give øjenirritation. Langtidsstudier har vist, at NP bl.a. kan give anledning til ændringer i det reproduktive system (evnen til forplantning). I dette projekt er der til vurdering af mulige effekter, som følge af at en person jævnligt og over en længere tid eksponeres for NP og NPE, beregnet en intern DNEL på 0,005 mg/kg legemsvægt pr. dag for længere tids påvirkning. Det vil sige at hvis en person dagligt over en længere periode optager mere 0,005 mg/kg legemsvægt pr. dag, kan det ikke udelukkes, at der vil være effekter på personen.

2. Indsamling af oplysninger om nonylphenol og nonylphenolethoxylater i tekstiler

Dette kapitel beskriver den indledende gennemgang af tilgængelige oplysninger i litteraturen (bl.a. tidligere udgivelser fra Miljøstyrelsen) og søgningen på internettet efter informationer om NP og NPE i tekstiler. Formålet med denne del af kortlægningen var at få en indikation af hvilke tekstiler, der tidligere har været analyseret for NP/NPE og som kan være interessante, og at se på i det videre analysearbejde, både med hensyn til tøjtype, materiale og oprindelsesland.

De indledende undersøgelser omfattede:

- undersøgelser af i hvilke processer ved tekstilfremstillingen NPE anvendes, med henblik på at vurdere hvilke materialer, der med en vis sandsynlighed kan forventes at indeholde NPE og NP, og hvilke materialer, der umiddelbart ikke forventes at indeholde NPE og NP
- indsamlede statistikker omkring importen af tekstiler til Danmark fra lande uden for EU. En liste over de lande, som det umiddelbart ville være mest relevante at indkøbe tøj fra til den videre analyse, blev udarbejdet på baggrund af de indsamlede statistikker.
- tilgængelige oplysninger om forekomsten af NP og NPE i tekstilprodukter fra bl.a. eksisterende rapporter, der omhandler kemikalier i tekstiler, kontakt til indkøbere, Miljømærkesekretariatet og Teknologisk Institut samt en litteratursøgning via internettet.

2.1 Anvendelser af NP og NPE i tekstilindustrien

Især NPE med 7 til 15 ethoxylatenheder (NPE_{7-15}) benyttes i fremstillingen af tekstiler, men også kortkædede NPE med 4 til 6 ethoxylatenheder (NPE_{4-6}) og langkædede NPE med mere end 30 ethoxylatenheder (NPE_{30+}) anvendes i tekstilproduktionen.

Følgende eksempler på funktioner eller operationer, hvor NPE indgår i fremstillingsprocesserne af tekstiler, kan nævnes (EU, 2002; Miljöförvaltningen & Stockholm Vatten, 2007; RPA, 1999; SWEDWash & Naturskyddsföreningen, 2008):

- hjælpestof ved rensning og skylning af tekstiler, ved oparbejdning af især uld og til dels bomuld, hvor fedt og andre urenheder skal fjernes – bl.a. for at få en bedre indfarvning
- til farvning af tekstiler, bl.a. anvendes NPE ved indfarvning af bomuld, akryl og polyester
- hjælpestof ved blegning, idet NPE øger blegemidlernes evne til at trænge ind i tekstilet
- befugtningsmiddel for tekstiler
- emulgator for olier til tekstilfibre

Ved tekstilfremstillingen anvendes NPE således i flere procestrin, som omfatter både vaske-, indfarvnings- og blegningsprocesserne. Tilsyneladende anvendes NPE både ved produktionen af kunststoffer (akryl, polyester) og produktionen af naturtekstiler (f.eks. bomuld og uld). NPE/NP må

derfor forventes at kunne findes i alle tekstilmaterialetyper. Anvendelsen af NPE ved oprensningen af uld og til dels bomuld er dog fremhævet i flere kilder.

2.2 Import af tekstiler

Som nævnt i indledningen er NP og NPE reguleret i REACH Forordningens bilag XVII. Denne anvendelsesbegrænsning dækker dog ikke tilstedeværelsen af NP og NPE i importerede tekstiler og der er heller ikke i anden lovgivning fastsat grænser for indholdet af NP og NPE i tekstiler. Det er derfor særligt interessant at se på tekstiler, der er fremstillet uden for EU og som importeres til Danmark, da disse kan indeholde NP og NPE. Til vurderingen af hvilke lande, der primært importeres fra, og som derfor ville være relevante at inddrage i analysearbejdet, blev der hentet statistikker fra Danmarks Statistikbank (www.dst.dk) omkring import af en række tekstilprodukter i 2008, såsom T-shirts, sweatere, bukser, sengetøj, håndklæder, badekåber og boligtekstiler. Tabel 2.1 giver en oversigt over de fundne informationer samt de tre største eksportlande for hver af de undersøgte produktgrupper. Det skal understreges, at disse tekstiler ikke nødvendigvis vil indeholde NP og NPE, men tekstilerne er interessante, da de er fremstillet i lande, der ikke har den samme regulering omkring anvendelse af NP og NPE i tekstilfremstillingen som EU.

Det fremgår af tabel 2.1, at import af tekstiler til Danmark primært foregår fra lande uden for EU. Kun for boligtekstiler og sengelinned er der en betydelig import fra et andet EU-land til Danmark. De største eksportlande er Kina, Indien, Tyrkiet, Pakistan, Bangladesh og Indien.

TABEL 2.1
IMPORT AF TEKSTILER TIL DANMARK I 2008. KILDE: DANMARKS STATISTIKBANK (WWW.DST.DK)

Tekstiltype	I alt (tons)	Største eksportør	2. største eksportør	3. største eksportør
Bukser	3.151	Kina 48%	Tyrkiet 15%	Italien 8%
Undertøj, håndklæder og badekåber	5.950	Indien 22%	Pakistan 19%	Colombia 16%
Boligtekstiler	3.100	Ukraine 34%	Tyskland 16%	Kina 12%
Sengelinned	11.809	Pakistan 44%	Sverige 13%	Bangladesh 10%
Sweaters	18.830	Kina 59%	Bangladesh 19%	Tyrkiet 10%
T-shirts	16.341	Bangladesh 36%	Tyrkiet 24%	Kina 23%

2.2.1 Tidligere tekstilprojekter og projekter med relevans for dette projekt

Miljøstyrelsen har udgivet flere projektrapporter med relevans for dette projekt. Følgende erfaringer kan hentes fra disse:

- En kortlægning af kemiske stoffer i tekstilmetervarer (Miljøprojekt nr. 23, 2003) viste koncentrationer af NPE i bomuld, der anvendes til sengelinned, puder og børnetøj, på mellem 5,5 og 26,4 mg NPE/kg tekstil.
- I Miljøprojekt nr. 534 "Kemikalier i tekstiler" (2000) er indholdet af diverse kemikalier, herunder NPE, blevet undersøgt i 23 forskellige tekstiler. I tre af de undersøgte tekstiler blev der fundet NPE i koncentrationer over detektionsgrænsen i et niveau på 26 mg NPE/kg tekstil

til 85 mg NPE/kg tekstil. Dette blev registreret i bukser, håndklæder og T-shirts fremstillet af polyester, uld og bomuld (Miljøprojekt nr. 534, 2000).

- I projektet "Forberedelser til REACH og udvikling af relevant kompetence inden for tekstilindustrien", der omhandlede implementeringen af REACH i tekstilbranchen, blev der foretaget en kortlægning af de kemikalier, der benyttes ved tekstilfremstilling (Miljøprojekt nr. 1289, 2009). Kortlægningen omfattede også, så vidt det var muligt, en identifikation af de stoffer, der indgik i de anvendte kemiske blandinger. Her blev der fundet en blanding, som indeholdt 10-30% NPE, hvilket antyder, at reglen om, at NPE og NP ikke må anvendes i koncentrationer over 0,1% i kemiske blandinger ved fremstilling af tekstiler⁹ ikke overholdes i alle tilfælde (REACH-forordningens bilag XVII nr. 46 a og b)¹⁰. Der blev ikke målt på indholdet af NP og eller NPE i de færdige tekstiler.

2.2.2 Google søgning

I forbindelse med den indledende kortlægning blev der foretaget en bred Google-søgning af eksisterende data og informationer om indholdet af NP og NPE i tekstiler. Denne søgning gav flere resultater, særligt fra undersøgelser foretaget i Danmark og Sverige:

- I 2004 publicerede Greenpeace en rapport "Toxic childrenswear by Disney" om indholdet af kemikalier i børnetøj fra Disney. I størstedelen af de undersøgte tekstiler blev der fundet alkylphenolethoxylater i koncentrationer fra 34,1 mg NPE/kg tekstil til 1.700 mg NPE/kg tekstil (Greenpeace, 2004).
- I 2006 analyserede The Government Chemist, et uafhængigt analyselaboratorium i England, der bl.a. har til opgave at rådgive den engelske regering, 29 forskellige tekstiler for indholdet af NPE, hvor der blev fundet koncentrationer af NPE fra 100 mg NPE/kg tekstil op til 14.100 mg NPE/kg tekstil (Government Chemist, 2006). Den høje koncentration på 14.100 mg NPE/kg tekstil blev fundet i multifarvede striber på et polyestersatin-twill. Der er ikke fundet nogen grund til at betvivle analysens validitet.
- "Naturskyddsföreningen" i Sverige har undersøgt koncentrationen af NP og NPE i tekstiler. En undersøgelse af T-shirts har således vist NPE-koncentrationer fra under 1 mg NPE/kg tekstil op til 940 mg NPE/kg tekstil, hvor 1 mg NPE/kg tekstil er detektionsgrænsen. Undersøgelsen viste ligeledes, at T-shirts produceret uden for EU indeholdt de højeste koncentrationer, og T-shirts produceret i EU og som var miljømærkede indeholdt de laveste koncentrationer af NPE. De fleste T-shirts indeholdt NPE med ca. 8 ethoxylatgrupper (Naturskyddsföreningen, 2008). En tilsvarende undersøgelse viste koncentrationer af NPE i håndklæder fra mindre end 1 og op til 10.608 mg NPE/kg tekstil (Hök, 2007). Antallet af ethoxylatenheder var 7-8.
- Det svenske forbrugermagasin "Testfakta" undersøgte i 2007 indholdet af NPE i 13 flyverdragter fra forskellige forhandlere og fandt et indhold af NPE på mellem 970 mg NPE/kg tekstil og 1.200 mg NPE/kg tekstil (<http://www.testfakta.se/Article.aspx?a=21519>, seneste opdatering 10. november 2007).
- Forbrugerrådets magasin "Tænk" publicerede i maj 2009 en undersøgelse af blandt andet kemikalier i 10 herre T-shirts. I ingen af de undersøgte T-shirts blev der fundet NPE (<http://www.taenk.dk/test/T-shirts/testresultater/>).
- I 2009 fik det svenske TV program "Plus" undersøgt indholdet af en række kemikalier i jeans. 4 af de 6 undersøgte jeans indeholdt NPE over detektionsgrænsen i et koncentrationsniveau fra 7 mg NPE/kg tekstil og op til 2.200 mg NPE/kg tekstil. (http://svt.se/2.109801/1.1685436/jeanstest_hela_testprotokollet, senest opdateret 10. september 2009).
- Den svenske avis Göteborgs Posten publicerede den 2. oktober 2009 en artikel, som omhandlede toksiske kemikalier fundet i Björn Borg undertøj. To stk. sortfarvede Björn Borg undertøj var blevet sendt til analyse. Analysen viste, at der var en koncentration på 860 mg

⁹ Med mindre anvendelsen foregår uden udledning til spildevand, dvs. i et lukket system.

¹⁰ REACH, bilag XVII punkt 46 a og b. Samme bestemmelse fandtes tidligere i en dansk bekendtgørelse, BEK nr. 1006 af 12. oktober 2004 udarbejdet i henhold til EU direktiv)

NPE/kg tekstil i det ene par, og i det andet par var der en koncentration på 490 mg NPE/kg tekstil. Björn Borg AB's egne analyser på tilfældigt udvalgte batches af sortfarvet undertøj viste et indhold af NPE på 120-200 mg NPE/kg tekstil (<http://www.gp.se/konsument/tester/1.21943-borg-kalsonger-08>, senest opdateret oktober 2009).

- I 2009 har det norske Forurensningstilsyn undersøgt 5 forskellige tilfældigt udvalgte jeans på det norske marked for indhold af blandt andet NP og NPE uden at der blev fundet noget indhold af disse stoffer (<http://www.sft.no/no/Aktuelt/Nyheter/2009/Okttober-2009/Har-ikke-funnet-antimuggmiddel-i-jeans-/?cid=40499>).
- Informationscenter for Miljø og Sundhed har foretaget en undersøgelse af kemikalier i tørklæder. I testen blev 10 forskellige mærker af tørklæder undersøgt og resultatet var blandt andet, at der ikke blev fundet NP og NPE i tørklæderne. (<http://www.miljoeogsundhed.dk/default.aspx?node=6649>, ikke dateret men downloaded i december 2009).
- TNO i Holland har for Greenpeace udført analyser på 5 pyjamasser til børn og fandt NPE i koncentrationer mellem 17 og 1.930 mg NPE/kg tekstil og NP i 4 af pyjamasserne i koncentrationer mellem 6,9 og 49 mg NP/kg tekstil (<http://www.uk.greenpeace.org.uk/files/pdfs/migrated/MultimediaFiles/Live/FullReport/6043.pdf> fra 2003).

Søgningen viser, at der er fokus på forekomsten af NP og NPE i tekstiler og at der er foretaget undersøgelser både i Danmark og udlandet. Undersøgelserne viser, at der kan forekomme NPE og NP i koncentrationer langt over detektionsgrænsen. Der er således fundet koncentrationer på op til 10.608 mg NPE/kg i håndklæder og op til 14.000 mg NPE/kg i et af de tekstiler, som det engelske analyselaboratorium The Government Chemist har analyseret.

2.2.3 Krav til indhold af NP og NPE i miljømærkede tekstiler

"Blomsten" er det europæiske miljømærke og "Svanen" er det officielle miljømærke i Norden. Formålet med miljømærkning er at gøre det nemt for indkøbere (både professionelle og forbrugere) at købe miljøvenlige produkter og dermed bidrage til en mindre miljøbelastende produktion og forbrug.

I kriteriedokumentet for "Blomsten" og "Svanen" (EU, 2009) angives en række kemiske stoffer, der ikke må bruges i fremstillingen, herunder alkylphenoethoxylater, som NPE er en undergruppe af. Det var derfor interessant at medtage tekstiler mærket med "Svanen" og "Blomsten" som referencer i analyseprogrammet under dette projekt.

2.2.4 Kontakt til indkøbere

7 af de store indkøbere af tekstilvarer til Danmark blev kontaktet som led i projektet. De blev anmodet om at udfylde et spørgeskema for at undersøge, om der var kendskab til forekomsten af NP og NPE i specielt importerede tekstiler, og om der stilles krav i forhold til indholdet af NP og NPE. Indkøberne blev også spurgt om hvilke typer af tekstiler, bomuld eller syntetisk, der hyppigst indeholder NP og NPE, og om de havde faste test- eller kontrolprogrammer, hvori NP og NPE indgår.

Der findes et sammendrag af besvarelserne i bilag A. Følgende forhold kan fremhæves:

- Ifølge brancheorganisationen "Dansk tekstil og beklædning" stiller de fleste danske virksomheder krav i forhold til indhold og typer af kemikalier herunder NPE/NP i tekstiler.
- Virksomhederne oplyste, at de er bekendt med forekomsten af NP og NPE i tekstilerne, og at forekomsten er meget sandsynlig. Generelt vurderes det, at forekomsten især ses i importerede varer fra Kina eller Indien og til dels Tyrkiet.

- Virksomhederne oplyste, at den typiske kilde til NP og NPE er de vaskeprocesser, der foretages sidst i fremstillingsforløbet. Samtidig vil sandsynligheden for forekomst af NPE være højest i varer, hvor fremstillingen består af flere vasketrin.
- Virksomhederne oplyste, at NPE anvendes i mange processer og måske i flere led i varekæden. Hovedparten, 5 ud af de 7 kontaktede virksomheder, har en grænse for, hvad der kan accepteres i de færdige tekstilvarer. Virksomhederne oplyste, at når NPE-indholdet ligger over denne grænse, forsøger de at finde kilden, og få begrænset eller fjernet NPE-indholdet, mens de accepterer indholdet, hvis koncentrationen holder sig under grænsen. Virksomhederne benytter sig af stikprøver til kontrol af dette frem for et fast kontrolprogram. Grænsen er sat til mellem 100-250 mg NPE/kg tekstil. Grænsen på de 100 mg NPE/kg tekstil er fastsat ud fra virksomhedernes erfaringer for, at koncentrationer over dette niveau typisk indikerer en teknisk anvendelse af NPE, hvorimod koncentrationer under de ca. 100 mg NPE/kg tekstil indikerer en mere diffus anvendelse, som kan være svær at spore og styre. Hvorledes de 250 mg NPE/kg tekstil er fastlagt blev ikke oplyst.

2.3 Resultater fra litteratursøgningen

Tabel 2.2 giver en oversigt over de resultater, som blev fundet ved litteratursøgningen beskrevet i afsnit 2.2.1. og 2.2.2. Detaljerede resultater fremgår af bilag A (tabel A.1). Der blev fundet i alt 116 analyseresultater.

I de nedenstående punkter opsummeres de væsentligste fakta fra det relativt begrænsede datamateriale:

- Alle data er fra før vask
- Der er stor variation i det målte indhold af NP og NPE i tøj (for NPE varierer de målte værdier fra mindre end 1 mg NPE/kg tekstil op til 14.100 mg NPE/kg tekstil).
- I tre af analyseresultaterne blev der fundet en koncentration over 6.000 mg NPE /kg tekstil, medens der i de resterende prøver blev målt koncentrationer under 3.200 mg NPE/kg tekstil. De høje koncentrationer blev fundet i multifarvede striber på et polyestersatin-twill (14.100 mg NPE/kg tekstil), i håndklæder (10.608 mg NPE/kg tekstil) og i små røde polkaprikker på hvidt stof (bomuld-polyester) (6.400 mg NPE/kg tekstil). Disse meget høje koncentrationer indikerer manglende effektive rensninger - f.eks. skylninger - efter behandling med en NPE-holdig kemisk blanding.
- Der er målt relativt høje koncentrationer i børnetekstiler såsom T-shirts (Disney), jeans og flyverdragter
- I en enkelt måling af NPE i håndklæder blev der fundet 10.608 mg /kg tekstil (Hök, 2007). I henhold til rapporten blev det høje indhold kontrolleret ved at tage en yderligere tre delprøver fra forskellige områder af håndklæderne. Analyserne viste, at fordelingen mellem disse delprøver var mindre end 20%, og spredningen af nonylphenolethoxylat må derfor anses for homogen. Derfor betragtes denne måling som valid. De øvrige målte koncentrationer i de undersøgte håndklæder lå mellem mindre end 1 mg NPE/kg tekstil og 1.277 mg NPE/kg tekstil. Den geometriske gennemsnitlige målte NPE-koncentration i de undersøgte håndklæder lå på 18 mg NPE/kg tekstil, hvis der ses bort fra den høje NPE-koncentration. Hvis der ikke ses bort fra den høje koncentration, bliver gennemsnittet i stedet 25 mg NPE/kg tekstil.
- Der er primært målt for NPE. I de få analyser, hvor der både blev målt for NP og NPE, var forholdet mellem NPE og NP mellem 3:1 og 9:1 (når man ser bort fra analyserne med pyjamasser). For pyjamasserne var NPE:NP-forholdet mellem 1:3 og 219:1.
- Der er fundet koncentrationsniveauer langt over 250 mg NPE/kg tekstil i alle undersøgte tøjtyper (f.eks. T-shirts, jeans), og for nogle tøjtyper er der endda fundet koncentrationer omkring og over 1.000 mg NPE/kg tekstil (f.eks. T-shirts, håndklæder, jeans, flyverdragter).
- Gennemsnitskoncentrationen af NPE i 10 T-shirts fremstillet af ren bomuld blev målt til 214 mg NPE/kg tekstil (fra mindre end 1 mg NPE/kg tekstil og op til 940 mg NPE/kg tekstil) (Naturskyddsföreningen, 2008), mens NPE-koncentrationen i 2 T-shirts fremstillet af ren

polyester i gennemsnit var på 30,5 mg NPE/kg tekstil. Der er også fundet et meget højt indhold af NPE i polyester i analyser gennemført af Government Chemist. På grund af det meget begrænsede datamateriale er det ikke muligt at konkludere, om der er en eventuel sammenhæng mellem tøj materialet (bomuld, uld, silke) og indholdet af NP og NPE.

- Der er udført mange målinger for bomuldstekstiler.
- Tøj fremstillet af økologisk bomuld havde i de analyser, der er foretaget i dette projekt, et lavere indhold af NP og NPE end tøj fremstillet af ikke-økologisk bomuld. Men da der kun foreligger to analyser, kan der ikke drages nogen konklusion om, hvorvidt NP- og NPE-indholdet generelt er lavere i økologiske bomuldstekstiler (tabel A.1).
- I nogle tilfælde er der målt en meget stor variation på indholdet af NP og/eller NPE for samme materiale og tøjtype, f.eks. i håndklæder, jeans og T-shirts. Dette kan måske forklares med, at alternativer til NPE er anvendt i nogle af fremstillingsprocesserne, eller at tekstilet i nogle tilfælde er vasket grundigere, inden det er blevet markedsført.
- Der er overordentlig stor variation i det målte indhold af NPE i børnetøjet fra Disney for de enkelte opkøbslande (Greenpeace, 2004). De laveste indhold blev målt i tøj fra Canada (34 mg NPE/kg tekstil) og USA (49 mg NPE/kg tekstil). Det højeste indhold blev målt i tøj fra Tyrkiet (1.190 mg NPE/kg tekstil), Holland (1.220 mg NPE/kg tekstil), Thailand (1.390 mg NPE/kg tekstil) og Østrig (1.700 mg NPE/kg tekstil). Indholdet i tøjet fra Danmark blev målt til 620 mg NPE/kg tekstil. Produktionslandene var ikke oplyst i undersøgelsen. Der er ikke fundet en umiddelbar forklaring på denne store variation i NPE-koncentrationen i tøjet.
- Der er generelt meget få oplysninger om oprindelsesland i de analyserapporter, der blev fundet ved litteratursøgningen, så det er ikke muligt at konkludere, om der er en egentlig sammenhæng mellem oprindelsesland og indhold (se figur 2.1). Det kan dog bemærkes, at T-shirten med det højeste indhold af NPE stammede fra Kina.

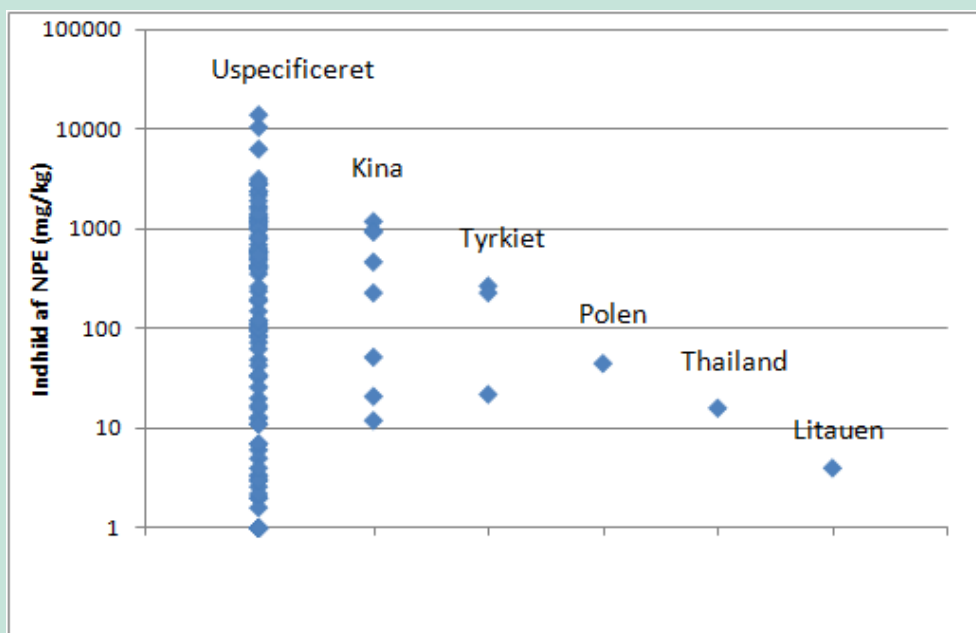
TABEL 2.2

OVERSIGT OVER FUNDNE KONCENTRATIONSNIVEAUER FRA LITTERATURSØGNINGEN FORDELT PÅ FORSKELLIGE TØJTYPER (MG NP(E)/KG TEKSTIL). VÆRDIER ANGIVET I FED OG MED KURSIV HENVISER TIL INDHOLDET AF NP MENS DE ØVRIGE VÆRDIER HENVISER TIL INDHOLDET AF NPE

Børn	Koncentrationsniveauer fundet ved litteratursøgningen (mg NPE pr. kg tekstil eller mg NP pr. kg tekstil)						
	Minimum	Gennem-snit	Standard-afvigelse	Geometrisk middel-værdi	95%-fraktil	Maximum	Antal
Alle	1	670	1.664	66	2.440	14.100	139
	<i>0,1</i>	<i>5.9</i>	<i>12.9</i>	<i>0.7</i>	<i>22.9</i>	<i>49</i>	<i>14</i>
T-shirts*	1	261	419	28	1.193	1.390	39
Tekstiler	1	1.608	2.753	282	4.960	14.100	30
	<i>0,1</i>	<i>2,2</i>	<i>2,9</i>	<i>0,9</i>	<i>5.7</i>	<i>6,4</i>	<i>4</i>
Håndklæder	1	657	2.300	25	1.277	10.608	21
Flyverdragter	2	421	411	158	1.074	1.200	13
Undertøj	490	338	417	25	805	860	4
Jeans**	1	232	631	7	1.221	2.200	12
	<i>< d.l.</i>	<i>< d.l.</i>	<i>< d.l.</i>	<i>< d.l.</i>	<i>< d.l.</i>	<i>d.l.</i>	<i>5</i>
Pyjamas	17	1.038	701	585	1.861	1.930	7
	<i>0,1</i>	<i>14,7</i>	<i>19,5</i>	<i>4,8</i>	<i>41,0</i>	<i>49</i>	<i>5</i>
Andet	491	670	1.664	199	620	620	13

*) For Forbrugerrådets undersøgelse af 10 herre T-shirts, hvor der ikke blev detekteret NP/NPE, er der antaget en detektionsgrænse (d.l.) på 1 mg NPE/kg tekstil og 0,1 mg NP/kg tekstil

**) For det norske forureningstilsyns undersøgelse af 5 tilfældigt udvalgte jeans på det norske marked, hvor der ikke blev detekteret NP/NPE, er der antaget en detektionsgrænse på 1 mg NPE/kg tekstil og 0,1 mg NP/kg tekstil



FIGUR 2.1

MÅLT INDHOLD AF NPE I TEKSTILER I FORHOLD TIL RAPPORTERET OPRINDELSES LAND

2.4 Indledende eksponeringsvurderinger (mennesker)

For at kunne beslutte hvilke tøjtyper, det var mest relevant at undersøge for indhold af NP og NPE, blev der foretaget en indledende beregning af, hvor meget NP og NPE mennesker vil kunne udsættes (eksponeres) for fra tekstiler.

Det antages, at eksponering via indånding vil være uden betydning, da NP og NPE har et meget lavt damptryk, og at det derfor kan forventes, at der frigives meget lidt NP og NPE fra tekstil til luften. De øvrige eksponeringsveje, hudkontakt og oral indtagelse (dvs. gennem munden ved at børn sutter på f.eks. tøjhjørner og luffer), blev vurderet at være relevante eksponeringsveje.

De tøjtyper, der blev lavet eksponeringsberegninger for, blev udvalgt efter, om der var målt for NP og NPE i tøjtypen, om de repræsenterede en typisk påklædning og om de blev vurderet at have en betydning i forhold til eksponeringen.

De næste afsnit beskriver de standardmodeller, der blev anvendt til beregning af eksponeringen.

2.4.1 Eksponering ved hudkontakt (ECHA, 2010)

I ECHA (2010) er der opstillet en formel til beregning af den eksterne dermale dosis (D_{Hud}) for et ikke-flygtigt stof, som overføres (migrerer) fra en vare (artikel) og til huden pr. dag (jf. ECHA, R.15.3.2.2, Dermal Scenario B):

$$D_{\text{Hud}} \text{ (mg/kg lgv/d)} = S_{\text{dprod}} \times C \times F_{\text{CMigr}} \times F_{\text{kontakt}} \times T_{\text{hud}} \times A_{\text{hud}} / BW$$

Ligning (1)

Hvor

D_{Hud}	dosis ved kontakt med huden pr. dag pr. kg legemsvægt (mg/kg lgv/dag)
S_{dprod}	tekstilmængden pr. arealenhed (kg/m ²). Denne værdi er afhængig af tekstilet, da noget tøj er tykkere end andet. Den er således her beregnet ud fra tykkelsen af tøjet (TH) samt tøjets tæthed (massefylde eller densitet) (RHO): $S_{\text{dprod}} = TH \times RHO$.
TH	tykkelse af lag (m) (se tabel 2.3A)
RHO	tøjets tæthed (massefylde eller densitet). Den er sat til 1.000 kg/m ³ , se f.eks. ECETOC TRA (http://www.ecetoc.org/tra)
A_{hud}	arealet for hudkontakt (m ²)
T_{hud}	den samlede varighed for hudkontakt pr. dag (timer)
BW	vægten af den person, som eksponeres (kg legemsvægt (kg lgv)). Den er sat til relativt lave værdier på 60 kg for en voksen og 10 kg for et barn – svarende til et barn på knap 2 år. Et 2-årigt barn vælges ofte som model ved vurderinger af forbrugerens eksponering for kemikalier, dels fordi børn eksponeres relativt meget for kemikalier og dels på grund af børns relativt lave vægt.
C	koncentrationen af NP (NPE) i tekstilet (mg NP (NPE)/kg tekstil)

F_{CMigr}	migrationshastigheden (mg/mg pr. time), som her i de første beregninger er sat til 0,00125 mg NPE/mg NPE pr. time, hvilket svarer til at 2% NPE er antaget at migrere til sved ved 16 timers eksponering pr. dag (Kraetke & Platzek, 2005), og $6,25 \times 10^{-5}$ mg NP/mg NP pr. time, svarende til at 0,1% NP er antaget at migrere over en 16 timers dag (Kraetke & Platzek, 2005) ¹¹ .
$F_{kontakt}$	brøkdelen af arealet for hudkontakt, der reelt er i kontakt med huden (sat til 1 her).

Optagelsen ved hudkontakt er mindre end den dosis, der kan beregnes ud fra ovenstående formel, da huden i sig selv udgør en effektiv barriere. Den reelle optagelse pr. dag pr. kg legemsvægt (U_{Hud}) er derfor beregnet ud fra antagelsen af, at maksimalt 10% af stoffet (NP og NPE) vil blive optaget gennem huden (EU, 2002):

$$U_{Hud} \text{ (mg/kg lgv/d)} = D_{Hud} \times 10\%$$

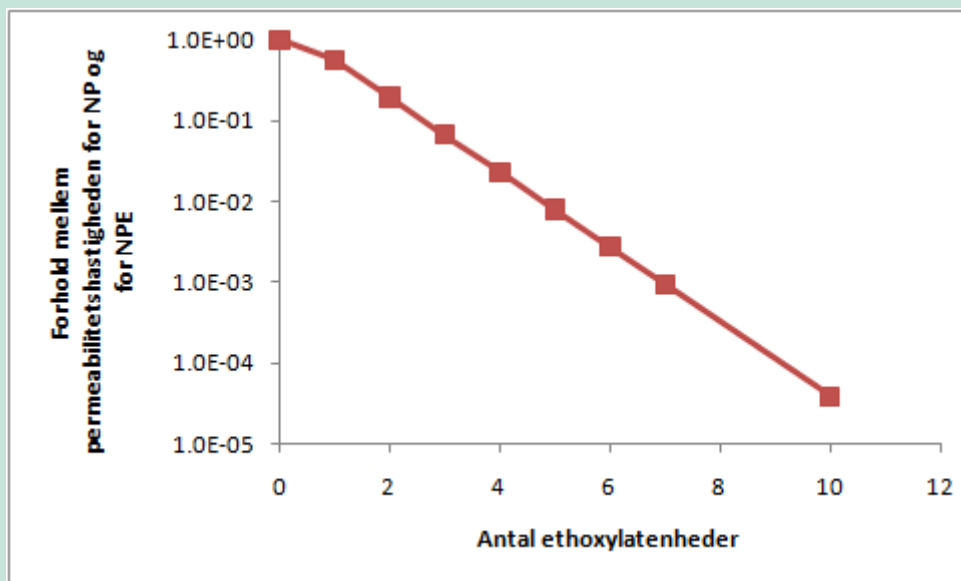
Ligning (2)

Optagelsen gennem hud af NP og NPE fra tekstiler afhænger bl.a. af migrationshastigheden til sved, F_{CMigr} , den hastighed hvormed NP eller NPE passerer huden. Migrationshastigheden til sved for NPE er her antaget at være ca. 20 gange højere end migrationshastigheden for NP, hvilket afspejler den højere vandopløselighed af NPE sammenlignet med den for NP. NP og NPE er derudover antaget at trænge gennem huden med samme hastighed, dvs. at have den samme hudpermeabilitetshastighed. Dette vil dog næppe reelt være tilfældet, da NPE forventes at passere huden langsommere end NP. Dette er illustreret i nedenstående figur 2.2, hvor forholdet mellem den beregnede permeabilitetshastighed for henholdsvis NPE og NP er vist som funktion af antallet ethoxylatenheder. Da det ikke vides, i hvilken form NPE (antallet af ethoxylatenheder på det migrerede NPE) vil migrere fra tekstilet, er det valgt at anvende den samme værdi på 10% for optagelsen gennem huden (U_{Hud}) for både NP og NPE, hvilket dog uden tvivl giver et meget konservativt estimat for optagelsen af NPE gennem hud.

¹¹ Frigivelsen af stoffer fra tekstiler vil variere over tid. Migrationen er endvidere afhængig af typen af tekstilfibre og stoffet. Kraetke & Platzek (2005) har udarbejdet en simpel screeningsmodel til at estimere migrationen af stoffer fra tekstiler, når det bæres første gang. Der skelnes mellem farvestoffer og hjælpestoffer. For hjælpestofferne skelnes der endvidere mellem, om hjælpestoffet forventes at forblive i tekstilet eller ej. Kraetke & Platzek (2005) har foreslået følgende migrationer, der anvendes som et estimat for, hvor meget stof, der frigives fra tøj over 16 timer, når personen har det på for første gang.

Stof	Migration med sved
Farvestof	0,5%
Hydrofilt hjælpestof	2%
Hydrofobt hjælpestof	0,1%

NP/NPE er karakteriseret som et hjælpestof. NPE forventes ikke at forblive i tekstilet, og der er derfor anvendt en migration på 2% for NPE. NP derimod er hydrofob, hvorfor der er antaget en migration på 0,1%. Dette svarer til (groft estimat) til, at frigivelsen er 0,00125 kg pr. kg pr. time for NPE og $6,25 \times 10^{-5}$ kg pr. kg pr. time for NP



FIGUR 2.2
FORHOLD MELLEM PERMEABILITETSHASTIGHEDERNE FOR NP OG NPE BEREGNET VED BRUG AF
PROGRAMMET DERMWIN (VERSION 1.43A FRA 2008). PROGRAMMET ER EN DEL AF EPISUITE, SOM FRIT KAN
DOWNLOADES FRA US EPAS HJEMMESIDE

2.4.2 Eksponering gennem munden

Eksponeringen gennem munden (oral eksponering) er antaget at ske som følge af, at personen (et barn) sutter på tekstilet, og den er her beregnet ud fra nedenstående formel, som er den formel som værktøjet ECETOC TRA (<http://www.ecetoc.org/tra>) benytter til beregning af den orale eksponering, jf. ECHAs vejledning til estimering af forbrugeres eksponering for kemiske stoffer (ECHA, 2008).

$$D_{\text{oral}} (\text{mg/kg lgv/d}) = A_{\text{oral}} \times TH \times RHO \times C \times n_{\text{mund}} \times F_{\text{oral}} / BW$$

Ligning (3)

Hvor

D_{oral}	dosis indtaget pr. dag pr. kg legemsvægt
A_{oral}	arealet af det tøj, som personen har puttet i munden (cm ²)
n_{mund}	antal gange om dagen, hvor personen sutter på tøjet
BW	vægten af den person, som eksponeres (kg legemsvægt), sat til 60 kg for en voksen og 10 kg for et barn – svarende til et barn på knap 2 år
C	koncentrationen af NP (NPE) i tekstilet (mg NP(E)/kg tekstil)
TH	tykkelse af lag (m)
RHO	tøjets tæthed (massefylde eller densitet), sat til 1.000 kg/m ³ , se f.eks. ECETOC TRA (http://www.ecetoc.org/tra)
F_{oral}	den brøkdel NP (NPE), der frigives ved den orale kontakt. Den er sat til 1. Dette er en konservativ beregning, da det således antages, at al NP(NPE) i den del af tekstilet, som er i kontakt med munden, frigives.

Den reelle systemiske optagelse ved at personen sutter på tøjet, U_{oral} = indtagelse pr. kg legemsvægt pr. dag, er antaget at være 10% af den beregnede eksponering, da den systemiske biotilgængelighed af NP efter oral dosering i rotte blev evalueret til at være 10% af oprindelig dosis pga. "first pass" metabolisme i leveren (EU, 2002):

$$U_{\text{oral}} (\text{mg/kg lgv/d}) = D_{\text{oral}} \times 10\%$$

Ligning (4)

2.4.3 Parametre, som anvendes i eksponeringsberegningerne

Tabel 2.3a og b giver en oversigt over de parametre, der er anvendt i eksponeringsberegningerne for de forskellige tøjtyper for henholdsvis børn (a) og voksne (b). Det er antaget, at børn både eksponeres gennem munden, når de sutter på tøjet, og via hudkontakt. Det antages, at de voksne kun bliver eksponeret via hudkontakt. Værdierne for parametrene til beregning af den orale eksponering er hentet fra ECETOC-modellen, som står listet i ECHA's vejledning til eksponeringsvurderinger for den almindelige forbruger (ECHA, 2010). Hudarealet, der bliver eksponeret, er fundet ved vurdering af hvilken kropsdelt, der er i kontakt med tøjet. Derudover er det antal timer i døgnet, som tøjet vil være på, skønnede, konservative værdier.

TABEL 2.3A
OVERSIGT OVER PARAMETRE ANVENDT I BEREGNINGERNE AF BØRNS EKSPONERING FOR NP/NPE

Tøjtype	Kropsdele i hudkontakt (se bilag C for hudareal)	Areal i hudkontakt med tekstil (cm ²)	Varighed af hudkontakt pr. dag T _{Hud} (timer)	Begrundelse for valg af parameter	Areal af tekstil der kommer i munden A _{oral} (cm ²)	Tekstilet's tykkelse TH (cm)	Kommentarer
Håndklæde	Hele kroppen	6.410	0,5	Svarer til den tid, det tager at tørre sig efter et bad	10	0,01	Fra ECETOC TRA
Sengetøj	Hele kroppen	6.410	10	Et 2-årigt barn vil typisk sove ca. 10 timer i døgnet	10	0,001	Fra ECETOC TRA
Flyverdragt	Ingen		-	Børn har tøj på under, derfor ingen hudkontakt	10	0,01	Fra ECETOC TRA
Handsker	Hænder	364	8	Det er antaget, at barnet er ude hele dagen i vuggestuen/daginstitutionen	10	0,01	Fra ECETOC TRA
Sokker	Fødder	402	14	Hele døgnet undtagen, når barnet er i seng	0	0,01	Mundtlig kontakt med tøjet ikke særligt sandsynligt
T-shirts	Overkrop+ overarme	2.300	14	Hele døgnet undtagen, når barnet er i seng	0	0,01	Mundtlig kontakt med tøjet ikke særligt sandsynligt
Bukser	Ben	1.481	14	Hele døgnet undtagen, når barnet er i seng	0	0,01	Mundtlig kontakt med tøjet ikke særligt sandsynligt
Undertøj	"Torso"	2.276	24	Barnet har undertøj på hele døgnet	0	0,01	Mundtlig kontakt med tøjet ikke særligt sandsynligt
Pyjamas	Arme+ben	2.314	10	Et barn vil typisk sove ca. 10 timer i døgnet	10	0,01	Fra ECETOC TRA

TABEL 2.3B
OVERSIGT OVER PARAMETRE ANVENDT I BEREGNINGERNE AF VOKSNES EKSPONERING FOR NP/NPE

Tøjtype	Kropsdele i hud-kontakt (se bilag C for hudareal)	Areal i hud-kontakt med tekstil (cm ²)	Varighed af hud-kontakt pr. dag T _{hud} (timer)	Begrundelse for valg af parameter	Areal af tekstil der kommer i munden A _{oral} (cm ²)	Tekstils tykkelse TH (cm)	Kommentarer
Håndklæde	Hele kroppen	17.160	0,5	Svarer til den tid, det tager at tørre sig efter et bad	-	0,01	Voksne sutter normalt ikke på tøjet
Sengetøj	Hele kroppen	17.160	8	Typisk søvnlængde	-	0,001	Voksne sutter normalt ikke på tøjet
Flyverdragt	Ingen		-	Voksne bruger typisk ikke flyverdragt	-	0,01	Voksne sutter normalt ikke på tøjet
Handsker	Hænder	875	2	Svarer til en voksen, der f.eks. bruger 1 time til at cykle frem og tilbage til arbejdet	-	0,01	Voksne sutter normalt ikke på tøjet
Sokker	Fødder	1.115	16	Hele døgnet undtagen, når den voksne er i seng	-	0,01	Voksne sutter normalt ikke på tøjet
T-shirts	Overkrop+ overarme	6.000	16	Hele døgnet undtagen, når den voksne er i seng	-	0,01	Voksne sutter normalt ikke på tøjet
Bukser	Ben	5.560	16	Hele døgnet undtagen, når den voksne er i seng	-	0,01	Voksne sutter normalt ikke på tøjet
Undertøj	“Torso”	5.972	24	Den voksne er antaget have undertøj på hele døgnet	-	0,01	Voksne sutter normalt ikke på tøjet
Pyjamas	Arme+ben	7.962	8	Typisk søvnlængde	-	0,01	Voksne sutter normalt ikke på tøjet

2.5 Indledende risikovurderinger

Dette afsnit gennemgår den risikovurdering, som indledningsvist blev foretaget for at kunne udvælge hvilke tøjtyper, det ville være relevant at lave kemiske analyser for.

Som tidligere nævnt (se afsnit 1.1.6) benytter man risikokarakteriseringsratio (RCR), når det vurderes, om en eksponering fra brug af et tekstil muligvis kan udgøre en risiko for mennesker eller ej.

Det fremgår af forrige afsnit (ligning 1 og 3), at den beregnede dermale og orale eksponering (hud- og mundtlig kontakt) for NP eller NPE fra et tekstil er proportional med koncentrationen af NP eller NPE i tekstilet (C). Derfor vil bidraget fra brug af et tekstil til den samlede RCR_{Human} være proportionalt med koncentrationen af NP eller NPE i tekstilet. Man kan derfor også beregne den koncentration i et stykke tekstil, hvor den beregnede samlede daglige optagelse er lig med DNEL, hvilket svarer til at RCR_{Human} er lig med 1. Denne koncentration er i det følgende betegnet som den højeste koncentration uden effekt og er den groft skønnede maksimale koncentration, der må være i

tekstilet, hvis den beregnede daglige optagelse ikke må overstige DNEL for NP, og der dermed ikke er sundhedsmæssig risiko ved længerevarende kontakt med dette stykke tekstil.

En høj beregnet koncentration i tøjet, som giver en optagelse af NP eller NPE svarende til DNEL er et udtryk for, at personen, der har tøjet på, kun optager en lille brøkdel af NP eller NPE i tekstilet. Så jo højere den beregnede koncentration uden effekter er, jo mindre en brøkdel optager den person, der bærer tøjet. Derfor er de beregnede højeste koncentrationer højere for NP end for NPE, da NPE er mere mobilt end NP.

Tabel 2.4a og b viser de beregnede højeste koncentrationer uden effekt. Beregningsbox 2.1 giver et eksempel på, hvordan optagelse af NP gennem hud og ved indtagelse er beregnet, og viser, hvordan den koncentration i tøjet, som giver en optagelse, der svarer til DNEL, er beregnet for de enkelte typer af tøj (under antagelsen af at migrationen af NP fra tøjet er $6,25 \times 10^{-5}$ mg NP/mg NP pr. time). Beregnede højeste koncentrationer uden effekt over 50.000 mg NP/kg tekstil er angivet som ">50.000 mg NP/kg". Denne høje koncentration er sat for de tøjtyper, hvor kontaktarealet er meget lille og hvor det ikke forventes, at personen sutter på tøjet. Grænsen er valgt som en teoretisk værdi, der utvivlsomt er langt over de koncentrationer, der kan findes i tøjet. I tabellerne er det endvidere angivet, hvor stor en del (i %) af den samlede optagelse, der ifølge beregningerne stammer fra henholdsvis huden og fra oral indtagelse. Som et eksempel på dette, så er der beregnet en højeste koncentration uden effekt (mg NP/kg tøj) for NPE ved børns eksponering for håndklæder på 3.570 mg NP/kg tøj (se tabel 2.4a), samt at optagelse gennem huden bidrager med 28,6%, dvs. 1.021 mg NP/kg tøj og at det orale optag bidrager med 71,4%, dvs. 2.549 mg NP/kg tøj.

Det fremgår af tabel 2.4a og b, at de beregnede højeste koncentrationer uden effekt er lavere for børn end for voksne. Dette afspejler, at børn har den højeste optagelse af NP eller NPE (angivet som mængde stof pr. kg legemsvægt). Det er ikke så overraskende, da børn vejer mindre, har et større overfladeareal pr. kg legemsvægt og ikke mindst fordi de sutter mere på tingene. Tabel 2.4a og b viser også, at de laveste værdier for den 'højeste koncentration uden effekt' - for NP eller NPE er for de tøjtyper, som det er antaget at børn sutter på, og hvorfra der er beregnet en høj optagelse af stofferne i kroppen.

Resultaterne af disse beregninger skal naturligvis bruges med stor varsomhed, da de bygger på en del konservative antagelser. Der er f.eks. brugt relativt høje eksponeringstider, en høj migration fra tekstilet til spyt, og der er ikke taget hensyn til, at tøjet måske bliver vasket før brug. Beregningerne er kun udtryk for en teoretisk, maksimal daglig optagelse fra en enkelt, ny og uvasket tøjtype. De højeste koncentrationer uden effekt kan f.eks. bruges som et trin 1 alarmeringsniveau. Hvis der for et stykke tøj måles koncentrationer af NP eller NPE over den beregnede højeste koncentration uden effekt for tøjtypen, kan der være grund til at kigge nærmere på forholdene. Det skal også bemærkes, at for alle de undersøgte tøjtyper er de beregnede højeste koncentrationer uden effekt over de grænseværdier på henholdsvis 100 og 250 mg NPE/kg tekstil, som virksomhederne anvender som en grænseværdi for, hvornår de bør undersøge forholdene nærmere (se afsnit 2.2.4). Det tyder på, at de grænseværdier, som nogle virksomheder allerede anvender, er tilstrækkeligt lave til at beskytte forbrugeren.

TABEL 2.4A

BEREGNINGER AF BØRNS OPTAGELSE AF NP/NPE ANGIVET SOM EN HØJESTE KONCENTRATION UDEN EFFEKT, HVOR DEN BEREGNEDE (TEORETISK OG KONSERVATIVT BESTEMTE) SAMLEDE DAGLIGE OPTAGELSE (INTERNE DOSIS) FRA DE ENKELTE TØJTYPER IKKE OVERSTIGER DNEL. ENDVIDERE ANGIVES, HVOR STOR EN DEL (I %), DER IFØLGE BEREGNINGERNE STAMMER FRA HENHOLDSVIS HUDEN OG FRA ORAL INDTAGELSE

Tøjtype	NP			NPE		
	Beregnet højeste koncentration uden effekt (mg NP/kg tøj)	% bidrag via huden	% bidrag via oral indtag- else	Beregnet højeste koncentration uden effekt (mg NP/kg tøj)	% bidrag via huden	% bidrag via oral indtag- else
Håndklæde	4.902	2,0	98,0	3.570	28,6	71,4
Sengetøj	35.698	28,6	71,4	5.548	11,1	89,9
Flyverdragt	5.000	0,0	100	5.000	0,0	100
Handsker	4.911	1,8	98,2	3.666	26,7	73,3
Sokker	>50.000	100	0,0	7.107	100	0,0
T-shirts	24.845	100	0,0	1.242	100	0,0
Bukser	38.584	100	0,0	1.929	100	0,0
Undertøj	14.646	100	0,0	732	100	0,0

TABEL 2.4B

BEREGNINGER AF VOKSNES OPTAGELSE AF NP/NPE ANGIVET SOM EN HØJESTE KONCENTRATION UDEN EFFEKT, HVOR DEN BEREGNEDE (TEORETISK OG KONSERVATIVT BESTEMTE) SAMLEDE DAGLIGE OPTAGELSE (INTERNE DOSIS) FRA DE ENKELTE TØJTYPER IKKE OVERSTIGER DNEL. ENDVIDERE ANGIVES, HVOR STOR EN DEL (I %), DER IFØLGE BEREGNINGERNE STAMMER FRA HENHOLDSVIS HUDEN OG FRA ORAL INDTAGELSE

Tøjtype	NP			NPE		
	Beregnet højeste koncentration uden effekt (mg NP/kg tøj)	% bidrag via huden	% bidrag via oral indtag- else	Beregnet højeste koncentration uden effekt (mg NP/kg tøj)	% bidrag via huden	% bidrag via oral indtag- else
Håndklæde	>50.000	100	0,0	27.972	100	0,0
Sengetøj	>50.000	100	0,0	17.483	100	0,0
Flyverdragt	Voksne forventes ikke at blive eksponeret for NP/NPE ved brug af flyverdragt					
Handsker	>50.000	100	0,0	>50.000	100	0,0
Sokker	>50.000	100	0,0	13.453	100	0,0
T-shirts	>50.000	100	0,0	2.500	100	0,0
Bukser	>50.000	100	0,0	2.698	100	0,0
Undertøj	33.490	100	0,0	1.674	100	0,0

BEREGNINGSBOX 2.1
EKSEMPEL PÅ BEREGNING AF DEN TOTALE OPTAGELSE

Beregning af et barns optagelse af NPE ved brug af *handsker*

Optagelse gennem hud (interne dosis pr. kg legemsvægt pr. dag):

$$U_{\text{Hud}} \text{ (mg/kg lgv/d): } S_{\text{dprod}} \times F_{\text{cmigr}} \times F_{\text{kontakt}} \times T_{\text{hud}} \times A_{\text{hud}} \times C \times 10\% / \text{Lgv}$$

Hvor

Lgv:	vægten af den eksponerede person	10 kg lgv for et barn
S _{dprod} :	tekstilmængde pr. areal	= 0,0001 m × 1.000 kg/m ³ = 0,1 kg tekstil/m ²
F _{cmigr} :	migrationshastigheden	= 0,00125 (mg NPE/mg NPE pr. time) (omregning fra værdier i Kraetke & Platzek, 2005)
F _{kontakt} :	brøkdelen af arealet for hudkontakt	1 (antagelse)
T _{hud} :	er varigheden pr. dag	8 timer pr. dag (se tabel 1.4a) (antagelse)
A _{hud} :	arealet for hudkontakt	364 cm ² (to hænder) = 0,0364 m ² (fra ECETOC TRA)
C:	koncentrationen af NPE i tekstilet (mg/kg tekstil)	Beregnes/indsættes

Ved indsættelse af værdierne fås:

$$U_{\text{Hud}} = 0,1 \text{ kg tekstil/m}^2 \times 0,00125 \text{ mg NPE/mg NPE pr. time} \times 1 \times 8 \text{ timer/dag} \times 0,0364 \text{ m}^2 \times C \times 0,1/10 \text{ kg} = 3,64 \cdot 10^{-7} \times C \text{ kg tekstil/dag/kg lgv}$$

Oral optagelse

$$U_{\text{oral}} \text{ (mg/kg lgv/d)} = A_{\text{oral}} \times TH \times RHO \times n_{\text{mund}} \times C \times 10\% / \text{Lgv} \times F_{\text{oral}}$$

Hvor

A _{oral} :	arealet af tøj i oral kontakt	10 cm ² = 0,0010 m ² (fra ECETOC TRA – se tabel 2.3a)
TH:	tykkelse af tøjet	Tykkelse af tøjet = 0,01 cm = 0,0001 m (fra ECETOC TRA – se tabel 2.3a)
RHO:	densiteten af tøjet	1.000 kg/m ³ (fra ECETOC TRA)
n _{mund} :	er antal gange pr. dag	1 (antagelse)

Ved indsættelse af værdierne fås:

$$U_{\text{oral}} = 0,0010 \text{ m}^2 \times 0,0001 \text{ m} \times 1000 \text{ kg/m}^3 \times C \times 0,1 / 10 \text{ kg} \times 1 = 1,0 \cdot 10^{-6} \times C \text{ kg tekstil/dag/kg lgv}$$

Den samlede optagelse i et 10 kg barn ved migration fra handsker er derfor:

$$U = (3,64 \times 10^{-7} + 1,0 \times 10^{-6}) \times C \text{ kg tekstil/dag/kg lgv} = 1,364 \times 10^{-6} \times C \text{ kg tekstil/dag/kg lgv}$$

Den koncentration, C, der giver en optagelse svarende til DNEL på 0,005 mg/dag/kg lgv, kan da beregnes til:

$$C = 0,005 \text{ mg/dag/kg lgv} / (1,364 \times 10^{-6} \times C \text{ kg tekstil/dag/kg lgv}) = 3.666 \text{ mg/kg tekstil}$$

Tabel 2.5 viser en sammenligning mellem de beregnede højeste koncentrationer uden effekt for NPE (fra tabel 2.3a - for børns eksponering) og de målte NPE-koncentrationsniveauer, som blev fundet ved litteratursøgningen (fra tabel 2.2). Den højeste koncentration uden effekt er både angivet i NP-enheder og i NPE-enheder. Undersøgelsen med håndklæder viste en ensartet fordeling

af NPE i de forskellige prøver med et maksimum på ca. 7-8 ethoxylatgrupper. NPE-enhederne er her omregnet til NP-enheder ved at antage 9 ethoxylatenheder pr. NP.

Eksempel på omregning fra NPE(vægt) til NP-enheder (vægt)

Molvægten for NP er 220 g NP/mol, for NPE₉ 616 g NPE/mol. Der er for håndklæder beregnet en højeste koncentration uden sundhedseffekter på 3.570 mg NP/kg tekstil. Dette svarer til $3.570 \text{ mg NP/kg tekstil} \times (616 \text{ g NPE pr. mol}) / (220 \text{ g NP pr. mol}) = 9.996 \text{ mg NPE/kg tekstil}$.

Det vil sige, at optagelsen af NPE omregnes til optagelse af NP ved at dividere med 2,8.

Det fremgår af tabel 2.5, at den beregnede højeste koncentration uden effekt er over de målte koncentrationer for alle de viste tøjtyper, når denne beregnes for en af tøjtyperne ad gangen - undtagen i et enkelt tilfælde. For håndklæder er der en enkelt måling, hvor NPE-indholdet er over den beregnede højeste koncentration uden effekt. Dette kunne tyde på at være et særtilfælde.

Hvis 95%-fraktilen af de målte data anvendes, hvilket er normalt i en risikovurdering, fremgår det, at alle 95%-fraktiller ligger under de beregnede højeste koncentrationer uden effekt.

Vurderet ud fra litteraturværdierne for indhold af NP eller NPE i tekstiler og de beregninger, der er vist i dette kapitel, udgør NP eller NPE i tekstiler ingen sundhedsrisiko, når man beregner eksponeringen for et enkelt stykke tøj.

Der er i dette afsnit ikke foretaget en koncentrationsberegning for udsættelsen af NP og NPE fra flere stykker tøj på samme dag, idet denne indledende eksponeringsberegning blot er foretaget med henblik på at udvælge tøjtyper, der kunne være relevante at teste i kemiske analyser. Udvælgelsen fremgår af kapitel 3. I kapitel 4 findes beregninger af den samlede eksponering fra flere stykker tøj baseret på analysedata fra kapitel 3.

TABEL 2.5
BEREGNEDE HØJESTE KONCENTRATIONER UDEN SUNDHEDSEFFEKTER FOR NPE I FORSKELLIGE TØJTYPER
SAMMENHOLDT MED MÅLTE, LITTERATURBASEDE NPE-KONCENTRATIONSNIVEAUER

Tøjtype	Beregnet højeste koncentration uden sundhedseffekter*		Målt NPE-koncentrationsniveau fundet ved litteratursøgning			
	(mg NP/kg tøj)	(mg NPE/kg tøj)	95%-fraktil (mg NPE/kg tøj)	Højest målte koncentration (mg NPE/kg tøj)	Geometrisk middelværdi (mg NPE/kg tøj)	Middelværdi (mg NPE/kg tøj)
Håndklæde	3.570	9.996	1.277	10.608	25	657
Sengetøj	5.548	15.534	-	-	-	-
Flyverdragt	5.000	14.000	1.074	1.200	158	421
Handsker	3.666	10.264	-	-	-	-
Sokker	7.107	19.901	-	600 (kun en måling)	-	-
T-shirts	1.242	3.478	1.193	1.390	28	261
Bukser	1.929	5.402	1.221	1.200	7	232
Undertøj	732	2.050	805	860	25	338

* Se beregningsbox 2.1

3. Analyser af NP og NPE i tekstilprodukter

3.1 Udvalgelse af produkter til analyse

I forbindelse med udarbejdelsen af denne rapport blev der gennemført et mindre analyseprogram af udvalgte tekstiler. Analyseprogrammet blev fastlagt ud fra følgende overvejelser, der er baseret på den indledende litteratursøgning, kontakt til indkøberne og den indledende eksponeringsvurdering:

- Analyseprogrammet skulle både levere information om forekomsten af NP og NPE i et udvalg af forbrugertekstilprodukter og indeholde kvantitative målinger af stoffernes migration og udvaskning fra tekstilerne.
- De indledende eksponeringsvurderinger (tabel 2.4a og b) klargjorde, at den totale optagelse af NP og NPE generelt er højest for børn, da de eksponeres både via huden og via optagelse gennem munden, og det blev det vurderet, at det var mest relevant at fokusere på børnetøj.
- Der er primært udvalgt de tøjtyper, der umiddelbart giver anledning til den højeste eksponering (tabel 2.4a og b), og som samtidigt ikke er grundigt undersøgt i tidligere undersøgelser, nemlig undertøj, sengetøj og handsker (luffer). Undertøj blev valgt, da det har megen kontakt med huden, og fordi børn kan have det på hele døgnet. Sengetøj er relevant, fordi børn, især spædbørn, vil være i kontakt med sengetøjet i en stor del af døgnets timer. Luffer er relevante, da børn kan finde på at sutte på deres luffer, og der derfor kan forekomme optagelse gennem munden.
- En række tekstiler (jeans, T-shirts, sweater) blev valgt, fordi disse typer tekstiler tidligere har vist forhøjede koncentrationer af NP og NPE. Og samtidig repræsenterer disse tøjtyper forskellige tekstiltyper (bomuld, polyester mv.) og det er tøjtyper, som ofte bruges af børn.
- Der importeres af mange tekstilvarer fra ikke-EU lande. Disse lande er interessante, da tekstiler produceret i ikke-EU lande ikke er underlagt den samme regulering (lovgivning), som tekstiler produceret i EU. I denne sammenhæng er især Kina, Bangladesh, Tyrkiet og Indien interessante, da store mængder tekstiler bliver importeret fra disse lande (tabel 3.1).
- Forskellige eksportørlande blev udvalgt for to tøjgrupper - sengetøj og undertøj - for at vurdere, om oprindelseslandet har betydning.
- Forskellige materialer (bomuld, polyester mv.) blev udvalgt for at få en ide om tekstiltypens betydning. Også farvede kunststoffer blev udvalgt.
- Miljømærkede tekstiler (Blomsten og Svanen) blev inkluderet som en reference, fordi det er interessant at se, om der er forskel på miljømærkede og ikke-miljømærkede tekstiler.

TABEL 3.1
OVERSIGT OVER ANALYSER UDFØRT PÅ UDVALGTE TEKSTILER TIL BØRN

Tøjtype	Oprindelsesland	Beskrivelse	Kvantitativ analyse før vask	Migration med kunstig sved	Migration med kunstigt spyt	Vaskevand efter tekstilvask
Sengetøj	Indien	100% øko. bomuld. Lys/beige stribet	X			
	Pakistan	100% bomuld. Farvet motiv i rød/blå mm.	X	X		X
	Bangladesh	100% bomuld. Lyserødt med farvede hjerter	X			
Handsker (luffer)	Kina	100% akryl. Lyseblå	X			
	Kina	100% polyester. Brune	X			
	Kina	100% polyester. Lyserød	X		X	X
Undertøj	Indien	95% bomuld/ 5% elastan. Ensfarvet pink	X			
	Kina	100% øko. bomuld. Grøn/hvid stribet	X			X
	Bangladesh	95% bomuld/ 5% elastan. Hvid med sommerfulgemotiv	X			
Jeans	Tyrkiet	100% bomuld. Lys blå	X			
	Kina	100% bomuld. Mørkeblå	X	X		X
	Kina	100% bomuld. Sorte	X	X		X
T-shirt	Bangladesh	100% bomuld. Pink med uglemotiv	X			X
T-shirt	Cambodia	100% polyester. Pink	X			
Sweater	Kina	100% bomuld. Natur	X			
Antal analyser			15	3	1	6

3.2 Kemiske analyser

Indholdet af henholdsvis NP og NPE (NPE₁, NPE₂, NPE₃₋₁₅) blev målt i alle de udvalgte tekstiler ved dobbeltbestemmelse. Der blev udtaget en repræsentativ delprøve af hvert stykke tekstil (ca. 2 g, som

blev vejret), og denne delprøve blev ekstraheret ved rystning med 40 ml metanol i 2 timer ved stuetemperatur. Derefter blev ekstraktet analyseret for henholdsvis NP, NPE og OPE (oktylphenoethoxylat). Der blev anvendt GC/MS (gaskromatografi-massespektrometri - detektionsgrænse: 0,2 mg/kg og analyseusikkerhed (RSD) 12%) til at analysere de kortkædede ethoxylater, og der blev anvendt LC/MS (væskerkromatografi-massespektrometri - detektionsgrænse: 0,2 mg/kg og analyseusikkerhed (RSD) 15%) til de langkædede ethoxylater (3-15).

For nogle af de udvalgte tekstiler blev der desuden udført kemiske analyser af tøjet efter vask. Tekstilprøverne blev vasket i almindelig vaskemaskine efter vaskeanvisningen i tøjet, og derefter blev de lufttørret.

For nogle få relevante tekstiler blev der foretaget migrationstest med kunstig sved og kunstigt spyt (før vask, se tabel 3.4). Der blev udtaget en repræsentativ delprøve af hvert tekstil, og denne delprøve blev ekstraheret i 2 timer enten med kunstig sved (fremstillet efter DIN 53160-2) eller med kunstigt spyt (fremstillet efter DIN 53160-1), mens prøven blev rystet. Derefter blev ekstraktet analyseret. Der blev udført migrationstest med kunstig sved for de tekstiler, hvor huden blev vurderet at være en væsentlig eksponeringsvej, og hvor der blev målt væsentlige henholdsvis NP- og NPE-koncentrationer (sengetøj og jeans). Der blev udført migrationstest med kunstigt spyt fra luffer, da det blev vurderet, at børns indtagelse via munden fra luffer kan være væsentligt.

3.3 Resultater af kemiske analyser

Tabel 3.2 viser resultaterne af analyserne før vask. Derudover er den beregnede koncentration af NP-enheder (NP-s) vist. Denne koncentration er beregnet ud fra molvægten af NP og af NPE, hvor det antages, at antallet af ethoxylatgrupper for de langkædede NPE er 9 (gennemsnittet af 3 og 15)¹².

¹² Molvægten af NPE9 er 616 g/mol og molvægten af NP er 220 g/mol. En NPE-koncentration på f.eks. 310 mg NPE/kg svarer altså til $310/616 \times 220$ mg NP/kg = 111 mg NP/kg tekstil. Det vil sige, at NPE omregnes til antal NP-enheder ved at dividere med 2,8 ($616/310 = 2,8$)

TABEL 3.2
ANALYSERESULTATER. MÅLT INDHOLD AF NONYLPHENOL OG (NP/NPE) I TEKSTILER FØR VASK

Tøjtype	Oprindelsesland	Materiale/ beskrivelse	Målte koncentrationer i tekstilet (mg NP(E)/kg tekstil)					
			NP	NPE1	NPE2	NPE3-15	Samlet NPE-koncentration	Samlet NP-koncentration NP-s
Senge tøj	Indien	100% øko. bomuld. Lys/beige stribet	1	0,4	0,3	6,5	7,2	3,9
	Pakistan	100% bomuld. Farvet motiv i rød/blå mm.	1,1	0,4	0,5	310	311	112,6
	Bangladesh	100% bomuld. Lyserødt med farvede hjerter	0,9	<0,2	<0,2	0,27	<0,67	1,2
Handske r (luffer)	Kina	100% akryl. Lyseblå	2,1	3,5	5,4	57	65,9	29,3
	Kina	100% polyester. Brune	2,8	1,4	1,9	25	28,3	14,3
	Kina	100% polyester. Lyserød	1,7	0,8	0,2	85	86	32,9
Undertøj	Indien	95% bomuld/ 5% elastan. Ensfarvet pink	2,4	5,8	12	98	115,8	50,8
	Kina	100% øko. bomuld. Grøn/hvid stribet	1,1	0,4	0,3	250	250,7	91,0
	Bangladesh	95% bomuld/ 5% elastan. Hvid med sommerfulgemotiv	0,7	0,7	1,3	1,8	3,8	2,9
Jeans	Tyrkiet	100% bomuld. Lys blå	1	0,3	0,3	2,6	3,2	2,4
	Kina	100% bomuld. Mørkeblå	1,4	0,6	1,3	250	251,9	92,2
	Kina	100% bomuld. Sorte	1,2	0,6	0,7	180	181,3	66,5
T-shirt	Bangladesh	100% bomuld. Pink med uglemotiv	3,7	1,6	1,4	120	123	48,9
T-shirt	Cambodia	100% polyester. Pink	2,3	<0,2	<0,2	4,1	<4,5	3,9
Sweater	Kina	100% bomuld. Natur	1,3	0,2	<0,2	1,6	<2,0	2,1
Middelværdi			1,6	1,1	1,7	92,8	96	37,0
Spredning			0,8	1,6	3,1	106,7	107	38,3
Geometrisk middelværdi			1,5	0,6	0,6	23,0	26	15,2

Note: Antallet af ethoxylatgrupper er angivet.
NP-s angiver den samlede koncentrationen af NPE udtrykt som "nonylphenol-enheder"
De tekstiler, der havde de højeste koncentrationer af NP/NPE (markeret med **fed**), blev udvalgt til analyser for migration til kunstig sved og kunstigt spyt.

3.3.1 Resultater - analyser på tekstiler før vask

Tabel 3.2 viser, at

- de højeste koncentrationer af NPE (3-15 ethoxygrupper) blev målt i sengetøj med farvet motiv i rød, blå mv., grøn- og hvidstribet undertøj, mørkeblå og sorte jeans samt pink T-shirt med uglemotiv
- der kan ikke påvises noget mønster i hvilke tekstiltyper (bomuld eller polyester, økologisk eller ikke økologisk), der indeholder de høje koncentrationer af henholdsvis NP og NPE
- der blev fundet små mængder (under 10 mg NP eller NPE pr. kg tekstil) i et miljømærket tekstil. Dette kan skyldes, at der anvendes NP/NPE i produktionen, eller muligvis at der er tale om en forurening fra en sideløbende produktion af ikke-miljømærkede tekstiler.
- NPE blev fundet både i tekstiler, der er fremstillet af bomuld (120-250 mg NPE/kg tekstil), af polyester (lyserøde handsker fra Kina: 85 mg NPE/kg tekstil) og af økologisk bomuld (undertøjet fra Kina: 250 mg NPE/kg tekstil). Desuden blev der fundet en høj koncentration (310 mg NPE/kg tekstil) i sengetøj med primært rødt og blå farvet motiv. Et Oekotex mærket produkt indeholdt over 100 mg NPE pr. kg tekstil, men under grænsen på 1000 mg NPE pr. kg tekstil. Som gælder for dette mærke.
- de tekstiler, der har en høj koncentration af NPE, også har én til flere kraftige farver. Dette ses meget tydeligt ved jeans, hvor de mørkeblå/sorte jeans har en meget høj koncentration af NPE i forhold til de lyse bukser.
- det sengetøj, der har et primært kraftigt rødt og blå motiv, har en markant højere koncentration end det sengetøj, der har en lys farve.
- det især er tøj fra Kina, der har en høj koncentration af NPE. En enkelt af analyserne af tøj fra Kina (sweater) viste dog en lav koncentration af NPE. Denne beklædningsgenstand adskiller sig fra de andre tøjtyper, da den er naturfarvet og ikke indeholder kraftige farver. Det skal dog her bemærkes, at 7 ud af de 15 undersøgte tekstiler stammer fra Kina.

Oktylphenoethoxylaterne (OPE) indgik som en del i analysepakkerne, så selvom der ikke er fokus på disse i projektet, nævnes analyseresultater af disse også her. I 8 af tøjprøverne var indholdet under detektionsgrænsen (0,2 mg OPE/kg tekstil) og der blev ikke målt koncentrationer over 10 mg OPE/kg tekstil. Middelværdien af samtlige målinger er under 1,6 mg OPE/kg tekstil, hvilket er under 2% af middelværdien af de målte NPE-koncentrationer.

3.3.2 Resultater – analyser på tekstiler efter vask

For at vurdere hvor meget NP og NPE, der eventuelt fjernes ved vask, blev der analyseret nogle udvalgte tekstiler for indholdet af NP og NPE *efter* en enkelt vask. Resultatet fremgår af tabel 3.3, hvor det procentvise fald i koncentrationen af de langkædede NPE ved vask er angivet i parentes.

TABEL 3.3
ANALYSERESULTATER. MÅLT INDHOLD AF NONYLPHENOL OG NONYLPHENOLETHOXYLAT (NP/NPE FØR (F) OG EFTER (E) VASK

Tøjtype	Oprindelses- land	Materiale/ beskrivelse	Målte koncentrationer i tekstilet (mg NP(E)/kg tekstil)						
			Før vask (F) Efter vask (E)	NP	NPE1	NPE2	NPE3-15	Samlet NPE-kon- centration	Samlet NP-kon- centration NP-s
Sengetøj (vasket ved 60°C)	Pakistan	100% bomuld, Farvet motiv (rød/blå mm)	F E	1,1 0,43	0,4 <0,2	0,5 <0,2	310 0,29 (99,9%)	311 <0,49	112,6 0,7 (99,4%)
Handsker (luffer) (vasket ved 40°C)	Kina	100% polyester Lyserød	F E	1,7 2,3	0,8 2	0,2 1,1	85 28 (67%)	86 31,1	32,9 14,8 (55,0%)
Undertøj (vasket ved 40°C)	Kina	100% øko. bomuld Grøn/hvid stribet	F E	1,1 1,7	0,4 5,1	0,3 6,7	250 15 (94%)	251 26,8	91,0 16,1 (82,3%)
Jeans (vasket ved 40°C)	Kina	100% bomuld Mørkeblå	F E	1,4 1,1	0,6 0,44	1,3 1,2	250 110 (56%)	252 112	92,2 41,6 (54,9%)
	Kina	100% bomuld Sorte	F E	1,2 0,37	0,6 <0,2	0,7 <0,2	180 35 (81%)	181 35	66,5 13,0 (80,5%)
T-shirt (vasket ved 40°C)	Bangladesh	100% bomuld Pink med uglemotiv	F E	3,7 0,78	1,6 0,9	1,4 1,1	120 90 (25%)	123 92	48,9 34,5 (29,4%)

Note: Antallet af ethoxylatgrupper er angivet .
NP-s er den samlede koncentration af NPE angivet i "nonylphenol-enheder"
Faldet i koncentrationen af NPE₃₋₁₅ (3-15 ethoxygrupper) efter en enkelt vask er angivet i parentes (%).

Analysesresultaterne (tabel 3.3.) viser, at

- det samlede indhold af NP og NPE i tøjet generelt falder ved vask, men der blev målt NPE-koncentrationer af NPE i tøjet efter vask på op til 112 mg/kg tekstil.
- fjernelsen af NPE ved en enkelt vask varierer mellem 25% og op til 99,9%. Der blev fjernet mest NPE ved vask af sengetøjet ved 60°C. De øvrige vasketest foregik ved 40°C. Dette kan antyde, at der fjernes mere NPE ved tøjvask ved højere temperaturer, men datamaterialet er for spinkelt til at konkludere noget endeligt.
- indholdet af de kortkædede NPE og af NP forhøjes i visse tilfælde ved vask. Dette tyder på, at en mindre del af den observerede fjernelse af de langkædede NPE skyldes en nedbrydning af ethoxylatkæden til de mere kortkædede NPE og ikke en egentlig fjernelse af NP. Dette blev observeret ved vask af lufferne, hvor indholdet af NP er øget fra 1,7 til 2,3 mg NP/kg tekstil, indholdet af NPE₁ blev øget fra 0,8 til 2 mg NPE₁/kg tekstil og af NPE₂ fra 0,2 til 1,1 mg NPE₂/kg tekstil. Dette er også observeret ved vask af undertøjet, hvor indholdet af NP blev øget fra 1,1 til 1,7 mg NP/kg tekstil, indholdet af NPE₁ blev øget fra 0,4 til 5,1 mg NPE₁/kg tekstil og af NPE₂ fra 0,3 til 6,7 mg NPE₂/kg tekstil. Frigivelsen af NP og de kortkædede NPE fra tekstilet til sved og spyt forventes at være meget langsommere end frigivelsen af de langkædede NPE, men til gengæld forventes NP og de kortkædede NPE at blive optaget

hurtigere gennem huden end de langkædede NPE (se figur 2.2). Det er dog svært at kvantificere betydningen af disse forhold. Samlet vurderes det dog, at da den samlede NP koncentration (NP-s) faldt ved vask, for lufferne med 55% og for undertøjet med 82,3%, så vil vask af tøj før brug mindske den samlede optagelse af NP.

I samme forsøg blev fjernelsen af oktylphenoethoxylater (OPE) ved vask også målt. Udvaskningen varierede mellem 13% og 89%, dvs. tilsvarende fjernelser som for NPE.

3.3.3 Resultater og diskussion – analyser med kunstig sved og spyt

De tekstiler, der havde de højeste koncentrationer af NP og NPE (markeret med fed i tabel 3.2) før vask, blev udtaget til analyser med kunstig sved og kunstigt spyt, dvs. sengetøjet, jeans (både de mørkeblå og de sorte) og handskerne. Disse tekstiler vil potentielt kunne give anledning til en relativt høj eksponering og er derfor interessante ud fra et sundhedsmæssigt perspektiv. Migrationsprøverne blev alle udført på tekstilerne før vask.

Tabel 3.4 viser resultatet af migrationsanalyserne med kunstig sved og kunstigt spyt. Analyserne blev foretaget på tekstilerne før vask, og koncentrationen af NP og NPE i tøjet før vask er angivet i tabellen til sammenligning.

TABEL 3.4
RESULTATER FRA MIGRATIONSANALYSER PÅ TEKSTILER (F: FØR VASK) MED KUNSTIG SVED (SV) OG SPYT (SP).
RESULTATERNE ER ANGIVET I MG MIGRERET NP/NPE PR. KG TEKSTIL

Tøjtype	Oprindelses-land	Materiale/ beskrivelse	Før vask (F) Ekstraktion med sved (sv)/spyt (sp)	Målte migrationer fra tekstilet (mg migreret NP(E)/kg tekstil)					
				NP	NPE1	NPE2	NPE3-15	NPE1 + NPE2 + NPE3-15	Samlet NP-koncen- tration NP-s
Sengetøj	Pakistan	100% bomuld, Farvet motiv (rød/blå mm)	F	1,1	0,4	0,5	310	311	112,6
			sv	<0,05 (<4,5%)	<0,05	<0,05	<0,2 (<0,1%)	<0,3	<0,1 (<0,1 %)
Jeans	Kina	100% bomuld Mørkeblå	F	1,4	0,6	1,3	250	252	92,2
			sv	<0,05 (<3,6%)	<0,05	<0,05	32 (13%)	32	11,5 (12%)
	Kina	100% bomuld Sorte	F	1,2	0,6	0,7	180	181	66,5
			sv	<0,05 (<4,1%)	<0,05	<0,05	60 (33%)	60	21,5 (32%)
Handsker (luffer) yderstof	Kina	100% polyester Lyserød	F sp	1,7 <0,05 (<3%)	0,8 <0,05	0,2 <0,05	85 1,9 (2%)	86 1,9	32,9 0,7 (2%)

Note: Målt migration af nonylphenol og nonylphenoethoxylater (NP/NPE) fra tekstiler. Enhed: mg (migreret) pr. kg tekstil
Antallet af ethoxylatgrupper er angivet med sænket skrift.
NP-s angiver den samlede koncentration af NPE angivet i "nonylphenol-enheder"

Resultaterne fra migrationsanalyserne (tabel 3.4) viser, at:

- migrationen af NPE fra sengetøjet til kunstig sved er tilsyneladende meget begrænset (<0,1% af NPE-indholdet i tekstilet). Til sammenligning blev der målt en væsentlig migration af NPE til kunstig sved fra de mørke jeans (13-33% af NPE-indholdet i tekstilet).

- det ene forsøg, som blev lavet med kunstigt spyt, viste en migration til spyt på 2% af NPE-indholdet i tekstilet og under 3% af NP-indholdet i tekstilet (analysen er begrænset af detektionsgrænsen for NP), dvs. at for de undersøgte lyserøde handsker (luffer) er der kun en mindre migration af NPE til spyt.
- i forhold til de migrationstal, der blev anvendt i den indledende eksponeringsberegning i kapitel 2 bliver de målte værdier højere. For NP blev der således antaget en migration på 0,1% og målt < 3%, som er detektionsgrænsen, og for NPE blev der antaget en migration på 2% og målt migration fra < 0,1% op til 33%.

I samme migrationsforsøg blev migrationen af oktylphenoethoxylater OPE til sved og spyt også målt. Migrationen til sved blev målt op til 70% og til spyt op til 93%. Angivet i mg/kg udgør migrationen af OPE til sved under 2% af migrationen af NPE til sved, og migrationen af OPE til spyt udgør under 10% af migrationen af NPE til spyt. Samlet vurderes det derfor, at OP/OPE i forhold til NP/ NPE kun vil bidrage i meget begrænset omfang til en eventuel samlet risiko ved at være iført tøj med et indhold af alkylphenoler¹³.

3.4 Sammenfatning af analyseresultaterne

Middelværdien af den samlede NPE-koncentration i tøjet blev for samtlige undersøgte tøjtyper (før vask) bestemt til 96 mg NPE/kg tekstil med en standardafvigelse på 107 mg NPE/kg tekstil og en geometrisk middelværdi på 26 mg NPE/kg tekstil (se tabel 3.2). Angivet som NP-s blev der målt et gennemsnitligt indhold på 37 mg NPE/kg tekstil, en spredning 38 mg NPE/kg tekstil samt en geometrisk middelværdi på 15 mg NPE/kg tekstil. Der blev ikke påvist et mønster i hvilke tekstiltyper (bomuld eller polyester, økologisk eller ikke økologisk), der indeholder de høje koncentrationer af NP og NPE. Der er tendens til, at de tekstiler, der har en høj koncentration af NPE, også har én til flere kraftige farver. Tøjet fra Kina – bortset fra en naturfarvet sweater – havde høje koncentrationer af NPE. Endeligt blev NP/NPE detekteret i lave mængder i et miljømærket tekstil.

Målingerne viste, at det samlede indhold af NP og NPE i tøjet generelt falder ved vask, men der kan stadigvæk være målbare koncentrationer af NPE i tøjet efter én vask. Fjernelsen af NPE ved en enkelt vask varierer mellem 25% og op til 99,9%. Der blev fjernet mest NPE ved vask af sengetøjet ved 60°C. For enkelte tekstiler blev der fundet et lidt højere indhold af de kortkædede NPE og af NP efter en vask, hvilket tyder på, at en mindre del af den observerede fjernelse af de langkædede NPE skyldes en nedbrydning af ethoxylatkæden til de mere kortkædede NPE og ikke en egentlig fjernelse af NP.

Målingerne viste, at NPE kan migrere til sved og at omfanget af migrationen varierer betydeligt mellem de forskellige tøjprøver. Der blev målt en ubetydelig migration af NPE fra sengetøjet til kunstig sved og en migration fra jeans til kunstig sved på mellem 13 og 33% af NPE-indholdet i tekstilet.

Der blev ikke målt NP i svedekstraktet. Dette viser, at migrationen af NP tilsyneladende er under 4% af NP-indholdet (bestemt af detektionsgrænsen for NP) i tekstilet selv ved en meget intensiv 2 timers ekstraktion med kunstig sved.

Der er kun udført en enkelt måling af migrationen til kunstigt spyt, hvor der blev målt en begrænset migration på 2% af NPE-indholdet i tekstilet og under 3% af NP-indholdet i tekstilet (analysen er begrænset af detektionsgrænsen for NP).

Der blev også analyseret for oktylphenoethoxylater (OPE). Det blev fundet, at OPE kun udgør et meget lille brøkdel af det samlede indhold af alkylphenoler i tekstiler, samt at migrationen af

¹³ Bemærk at OP også anses for at være hormonforstyrrende.

OP/OPE til sved og spyt er væsentligt mindre end migrationen af NP/NPE. Det vurderes derfor, at i forhold til NPE vil OPE kun bidrage i meget begrænset omfang til en eventuel risiko ved forekomsten af alkylphenoler i tekstiler.

3.5 Sammenligning med litteraturværdierne

Tabel 3.5 sammenligner analyseresultaterne fra denne undersøgelse og de data, som blev fundet i litteraturen. Som det fremgår af tabellen, blev der generelt målt lavere koncentrationer i de udvalgte tøjprøver end de koncentrationer, som blev fundet i analyseresultaterne fra litteraturen (jf. kapitel 2).

Som beskrevet i afsnit 2.2.4 anvender en del danske firmaer grænseværdier for hvor meget NPE, der må være i indkøbte tekstiler, før de iværksætter nærmere undersøgelser. Grænsen i de forespurgte virksomheder er sat til henholdsvis 100 og 250 mg NPE/kg tekstil.

Tabel 3.5 viser, hvor stor en andel af prøverne, der ikke kan passere de to grænseværdier på henholdsvis 100 og 250 mg NPE/kg tekstil.

Hvis det antages, at de koncentrationer, der blev fundet i denne undersøgelse, er repræsentative for de koncentrationsniveauer, der generelt er i det tøj, der importeres til og markedsføres i Danmark, så er koncentrationen af NPE i 1 ud af 3 tilfælde (5 ud af de 15 tøjprøver) over den laveste grænseværdi på 100 mg NPE/kg tekstil og i 1 ud af 5 tilfælde (3 ud af de 15 tøjprøver) over den øvre grænseværdi på 250 mg NPE/kg tekstil. To af prøverne ligger dog meget tæt på de 250 mg NPE/kg tekstil. For litteraturodataene er koncentrationen af NPE i 50% af prøverne over 100 mg NPE/kg tekstil og i 42% af prøverne over 250 mg NPE/kg tekstil.

Da der kun er foretaget analyser på et begrænset antal tøjprøver, kan ovennævnte forskel mellem vores målinger og værdierne i litteraturen være en tilfældighed.

Som tidligere nævnt blev der i kun 3 ud af de 139 analyseresultater (2%) fra litteraturen fundet en koncentration over 6 g NPE/kg tekstil, medens koncentrationen i de resterende prøver var jævnt fordelt mellem 1 mg/kg tekstil og op til 3.200 mg NPE/kg tekstil. Måleresultaterne vurderes at være pålidelige. Det forhold, at der kun er målt høje koncentrationer over 6 g NPE/kg tekstil i meget få tekstilprøver, indikerer, at dette ikke vil forekomme under normale produktionsforhold, og at det snarere kun forekommer ved anormal drift, f.eks. ved uheld eller hvis skylleprocesserne ikke har fungeret optimalt. Hvis disse 3 resultater betragtes som outliers og derfor kan negligeres, beregnes dog kun meget lidt lavere gennemsnitskoncentrationer (se tabel 3.5). Det ændrer således ikke på det forhold, at der tilsyneladende generelt er rapporteret højere koncentrationer i litteraturen end de koncentrationer, der er fundet i denne analyse. Det blev besluttet at anvende samtlige værdier i de videre beregninger.

TABEL 3.5
SAMMENLIGNING MELLEM LITTERATURDATA OG ANALYSERESULTATER FOR NPE-KONCENTRATIONSNIVEAUER I TØJ

Tøjtype	Litteraturværdier (mg NPE/kg tekstil)			Analyseværdier (mg NPE/kg tekstil)		
	Geometrisk middel- værdi	Gennem- snit	Højeste værdi	Geometrisk middel- værdi	Gennem- snit	Højeste værdi
Håndklæde	25	657	10.608	-	-	-
Sengetøj	-	-	-	11	106	311
Flyverdragt	158	421	1.200	-	-	-
Handsker (luffer)	-	-	-	54	60	86
Sokker	600	600	600	-	-	-
T-shirts	28	261	1.390	24	64	123
Bukser	7	232	2.200	53	145	252
Undertøj	25	338	860	48	123	251
Pyjamas	585	1.038	1.930	-	-	-
Alle prøver	66	670	14.100	28	96	311
Alle prøver fratrasket de tre højeste koncentrationer	59	456	3.200	-	-	-
Over 100 mg NPE/kg tekstil		50%			33%	
Over 250 mg NPE/kg tekstil		42%			20%	

4. Sundheds- og miljømæssige vurderinger

De sundheds- og miljømæssige vurderinger, som beskrives i dette kapitel, er baseret på de målinger, der er blevet foretaget i denne undersøgelse, og sammenholdt med litteraturværdierne, som blev beskrevet i kapitel 2.

4.1 Sundhedsvurderinger

Det blev undersøgt, om indholdet af NP og NPE i tekstilerne kan udgøre en sundhedsmæssig risiko for forbrugerne (børn). Til dette formål blev risikokarakteriseringsratioen RCR_{human} beretnet, jf. afsnit 1.1.6.

$$RCR_{human} = \frac{U_{total}}{DNEL}$$

I beregningerne af U_{total} , optagelsen af NP og NPE (mg/kg legemsvægt pr.dag) ved kontakt med huden og ved sutten på tøj, blev resultaterne fra migrationsmålingerne for tekstilerne anvendt, jf. tabel 3.4. Beregningen af U_{total} fremgår nedenfor i dette afsnit.

Målingerne af migrationen til kunstig sved viste, at NPE kan migrere til sved, men resultaterne fra målingerne antyder også, at omfanget af migrationen afhænger af tøjtypen. Ved 2 timers intensiv kontakt blev der målt en lav migration af NPE fra sengetøj til sved (< 0,1%), mens migrationen af NPE fra jeans til sved lå mellem 13 og 33% af NPE-indholdet.

Der blev derimod ikke detekteret NP i svedekstraktet, hvilket antyder, at migrationen af NP fra tøj er meget begrænset, dvs. under 4% af NP-indholdet i tekstilet. Testen viser også, at NP ikke fjernes i større omfang ved brug, men forbliver i tekstilet. Dette er i overensstemmelse med de indledende antagelser (afsnit 2.4).

Migrationen til kunstigt spyt (fra et par luffer) viste en begrænset migration til spyt for både NPE og NP. Migrationen var 2% af NPE-indholdet i tekstilet og under 3% af NP-indholdet i tekstilet (analysen er begrænset af detektionsgrænsen for NP) (tabel 3.4).

4.1.1 Eksposering ved brug af nyt uvasket tøj, hvor migrationen er målt

Børns daglige optagelse af NP og NPE ved anvendelse af forskellige nye uvaskede tøjtyper er beregnet.

Det antages, at et barn ikke almindeligvis får nyt uvasket tøj på hver dag, og tøjet vil typisk blive vasket efter hver brug. Det antages derfor, at et 2-årigt barn i gennemsnit får nyt uvasket tøj på 1 gang hver 14. dag. Den beregnede optagelse giver derfor et estimat på, hvor meget NP og NPE et barn i gennemsnit vil optage dagligt over en periode på 14 dage, ved hudkontakt med sengetøj og jeans samt ved at sutte på handskerne (lufferne).

Da der kun er udført enkelte migrationsmålinger for de tøjtyper, hvor testen før vask viste det højeste indhold af NP og NPE, her handsker (luffer), sengetøj og to par jeans, tager beregningerne

af den totale optagelse således ikke højde for, at barnet også har andet tøj på i løbet af et døgn, fx undertøj og T-shirt, samt at et barn f.eks. også kan sutte på sengetøjet (migration til spyt ikke målt fra sengetøj).

Migrationen pr. time er beregnet ved at dividere den målte migration med testens varighed af ekstraktionen til sved og spyt (2 timer). Der er dog i beregningerne indlagt den begrænsning, at den maksimale migration ikke kan overstige den mængde, der rent faktisk er i tøjet. Denne beregningsmetode er i det følgende benævnt ”normaliseret” migration (henholdsvis MiG_{sved} og MiG_{spyt}).

Følgende formel er anvendt i beregningen af mængden af NP (NPE), der optages **gennem huden** pr. kg legemsvægt pr. dag (D_{Hud}) (jf. ECHA, Dermal Scenario B) som følge af tekstilernes kontakt med huden, og hvor selve optagelsen, (U_{Hud}), er begrænset til 10% pga. hudens barriereevne.

$$U_{Hud} \text{ (mg/kg lg v / dag)} = 10\% \times D_{Hud}$$

$$D_{Hud} \text{ (mg/kg lg v / dag)} = \frac{Sd_{prod} \times MiG_{sved} \times T_{hud} \times A_{hud}}{lg v}$$

Hvor

D_{Hud}	dosis på hudens barriere i mg pr. kg legemsvægt pr. dag
Sd_{prod}	tekstilmængden pr. arealenhed (kg/m^2), beregnet ud fra tykkelsen af tøjet (TH) samt tøjets tæthed (massefylde eller densitet, der er sat til $1.000 kg/m^3$) (RHO): $Sd_{prod} = TH \times RHO$
MiG_{sved}	målt migration af NP eller NPE fra tekstilet til sved pr. time (mg NP eller NPE /kg/time)
T_{hud}	den samlede varighed for hudkontakt pr. dag (timer pr. dag) baseret på en antagelse af hyppigheden for hvor ofte nyt uvasket tøj anvendes; i dette tilfælde med en antagelse om, at nyt uvasket tøj anvendes gennemsnitligt hver 14. dag.
A_{hud}	arealet for hudkontakt for det pågældende tekstil, jf. kap. 2 (m^2).
Lgv	vægten af den person, som eksponeres (kg legemsvægt (kg lgv)). Den er sat til en relativt lav værdi på 10 kg for et barn – svarende til et barn på knap 2 år.

Følgende formel er anvendt i beregningen af mængden af NP (NPE), der optages **gennem munden** pr. kg legemsvægt pr. dag (D_{Oral}) som følge af sutten på tekstilet, og hvor selve optagelsen, (U_{Oral}), antages til 10% optagelse af dosis.

$$U_{Oral} \text{ (mg/kg lg v / dag)} = 10\% \times D_{Oral}$$

$$D_{Oral} \text{ (mg/kg lg v / dag)} = \frac{Sd_{prod} \times MiG_{spyt} \times T_{oral} \times A_{oral}}{lg v}$$

Hvor

D_{Oral}	dosis optaget ved sutten på tekstilet i mg pr. kg legemsvægt pr. dag
MiG_{spyt}	målt migration af NP eller NPE fra tekstilet til spyt pr. time (mg NP eller NPE /kg/time)
Sd_{prod}	tekstilmængden pr. arealenhed (kg/m^2), beregnet ud fra tykkelsen af tøjet (TH) samt tøjets tæthed (massefylde eller densitet her sat til $1.000 kg/m^3$) (RHO): $Sd_{prod} = TH \times RHO$
T_{oral}	den samlede varighed for sutten på tekstilet pr. dag (timer pr. dag) baseret på en antagelse af hyppigheden for hvor ofte nyt uvasket tøj anvendes; i dette tilfælde med en antagelse om, at nyt uvasket tøj med indhold af NP og NPE gennemsnitligt anvendes hver 14. dag.

A _{oral}	arealet af det tøj, som personen har puttet i munden
Lgv	vægten af den person, som eksponeres (kg legemsvægt (kg lgv)). Den er sat til en relativt lav værdi på 10 kg for et barn – svarende til et barn på knap 2 år.

I beregningerne anvendes T_{oral}, som er den samlede tid for oral kontakt med tekstilet, idet migrationen er angivet pr. time. I de indledende beregninger i kapitel 2 blev tallet for antal gange pr. dag, som personen suttede på tekstilet brugt.

Tabel 4.1 viser den beregnede gennemsnitlige optagelse af NP og NPE i børn (legemsvægt på 10 kg) ved brug af nyt uvasket tøj i en 14 dages periode. De målte migrationer er anvendt, hvor resultaterne fra migrationsmålingerne er normaliseret med 2 timer til mg/kg tekstil/time. Optagelsen af NPE er omregnet til en optagelse af NP-enheder. Det er som før antaget (se f.eks. afsnit 2.5 og 3.3), at optagelsen af NPE kan omregnes til optagelse af NP ved at dividere med 2,8.

TABEL 4.1
BEREGNET OPTAGELSE AF NP OG NPE I 2-ÅRIGE BØRN VED BRUG AF NYT UVASKET TØJ 1 GANG HVER 14. DAG. DE I PROJEKTET MÅLTE MIGRATIONER AF NPE FRA SENGETØJ, HANDSKER (LUFFER) OG JEANS ANVENDES (SE DESUDEN TABEL 3.4)

Tøjtype og eksponeringsvej	Tekstil mængde pr. arealenhed	Målt migration	Varighed for kontakt med tøjet ud fra hyppighed af brug af nyt uvasket tøj*	Kontakt areal på huden eller i munden	Beregnet optagelse i barn på 10 kg (U _{total})	
	S _{dprod}	Oral: MiG _{spyt} eller Dermal: MiG _{sved}	T _{oral} eller T _{hud}	A _{oral} eller A _{hud}	U _{oral} : 10 % D _{oral} eller U _{hud} : 10 % D _{hud} **	
		(mg NPE/ kg tekstil/ time)	(timer/dag)	(m ²)	(mg NPE/ kg lgv/dag)	(mg NP/ kg lgv/dag omregnet fra NPE)***
		(kg tekstil/ m ²)				
Handske (oral)	0,1	0,95	0,21	0,001	2,03E-07	7,27E-08
Sengetøj (hud)	0,01	<0,1	0,71	0,6410	4,59E-06	1,64E-06
Blå jeans (hud)	0,1	16	1	0,1481	2,37E-03	8,46E-04
Sorte jeans (hud)	0,1	30	1	0,1481	4,44E-03	1,59E-03
Gennemsnit for to par jeans					3,41E-03	1,22E-03
Samlet optagelse fra handsker (oralt), sengetøj (hud) og jeans (hud)					3,41E-03	1,22E-03

* Varigheden for kontakt med tøj er beregnet som antal timer/dag fordelt over 14 dage, da det antages, at børn kun bruger nyt uvasket tøj med indhold af NP og NPE en gang hver 14. dag. Antallet af timer pr. gang divideres derfor med 14; f.eks. brug af handsker 3 timer pr. gang/14 dage svarende til 0,21 timer/dag.

** U_{oral}: 10% × D_{oral} = 10% × S_{dprod} × MiG_{spyt} × T_{oral} × A_{oral}/lgv

U_{hud}: 10% × D_{hud} = 10% × S_{dprod} × MiG_{sved} × T_{hud} × A_{hud}/lgv

*** Ved omregning fra NPE til NP divideres med 2,8

Hvis migrationsmålingerne for nyt uvasket tøj alene normaliseres med den tid, som ekstraktionen foregik over (2 timer) beregnes et samlet optag fra jeans, handsker og sengetøj på 0,0012 mg NP/kg lgv/dag (tabel 4.1). Det fremgår af tabel 4.1, at optagelsen fra hudkontakt med jeans giver hovedbidraget til den samlede beregnede optagelse (næsten 100%) af henholdsvis NP og NPE.

Beregningerne i tabel 4.1 omfatter kun de tekstiler, for hvilke der er lavet migrationsanalyser i dette projekt. De tager, som tidligere nævnt ikke hensyn til, at barnet også kan have andet nyt uvasket tøj på, der kan indeholde NP og NPE.

4.1.2 Eksposering for brug af nyt uvasket tøj, hvor migrationen ikke er målt

Der blev i de i projektet gennemførte analyser før vask af tekstilerne målt følgende NPE-koncentrationer i tre forskellige stykker undertøj: 3,8 mg NPE/kg tekstil, 115,8 mg NPE/kg tekstil og 250,7 mg NPE/kg tekstil (tabel 3.2). Til sammenligning blev der før vask målt følgende NPE-koncentrationer i tre typer jeans: 3,2 mg NPE/kg tekstil, 181,3 mg NPE/kg tekstil og 251,9 mg NPE/kg tekstil (tabel 3.2). Der er altså målt meget ens koncentrationsniveauer i undertøj og jeans. Der er målt lidt lavere NPE koncentrationer i T-shirts (123 mg NPE/kg tekstil og 1,6 mg NPE/kg tekstil) i forhold til jeans og undertøj.

Migrationen til sved fra jeans blev målt til henholdsvis 32 mg NPE/kg tekstil og 60 mg NPE/kg tekstil ved 2 timers ekstraktion ved migrationstest på to par jeans. Ved omregning til migration pr. time fås henholdsvis 16 mg NPE/kg tekstil/time og 30 mg NPE/kg tekstil/time. En normaliseret migration både med hensyn til ekstraktionstiden og den oprindelige NPE-koncentration i tekstilet er således:

$$\frac{16 \text{ mg NPE/kg tekstil/time}}{250 \text{ mg/kg tekstil}} = 0,06 \text{ mg NPE/mg NPE/time}$$

$$\frac{30 \text{ mg NPE/kg tekstil/time}}{180 \text{ mg/kg tekstil}} = 0,17 \text{ mg NPE/mg NPE/time}$$

En gennemsnitlig, normaliseret migration kan derfor beregnes til 0,12 mg NPE/mg NPE/time, dvs. 12% kan migrere pr. time. Det svarer til, at al NPE i tekstil med hudkontakt vil være migreret til sved efter ca. 8 timers kontakt ved uændret migrationshastighed.

Bidraget fra undertøj og T-shirts til den samlede optagelse af henholdsvis NP og NPE i et 2-årigt barn ved brug af uvasket nyt tøj er beregnet i tabel 4.2. Da der ikke er målt migration fra undertøj og T-shirts til sved i dette projekt, er der anvendt den gennemsnitlige normaliserede (med hensyn til tid og koncentration i tekstilet) migrationshastighed til sved fra jeans på 0,12 mg NPE/mg NPE/time.

Følgende formel anvendes til beregning af den (teoretiske) optagelse af NP eller NPE gennem huden. Selve optagelsen (U_{Hud}) er begrænset til 10% pga. hudens barriereevne.

$$U_{\text{Hud}} (\text{mg/kg lg v/dag}) = 10\% \times D_{\text{Hud}}$$

$$D_{\text{Hud}} (\text{mg/kg lg v/dag}) = \frac{Sd_{\text{prod}} \times MiG_{\text{sved}} \times C_{\text{tekstil}} \times T_{\text{hud}} \cdot A_{\text{hud}}}{lg v}$$

Hvor MiG_{sved} er angivet som en normaliseret migration, der er afhængig af mængden af NPE i tekstilet (mg NPE/mg NPE/time), og C_{tekstil} angiver mængden af NPE i tekstilet (mg NPE/kg tekstil).

TABEL 4.2
BEREGNET OPTAGELSE AF NP OG NPE I 2-ÅRIGE BØRN VED BRUG AF NYT UVASKET TØJ 1 GANG HVER 14. DAG. EN
BEREGNET NORMALISERET MIGRATION PÅ 0,12 MG NPE/MG NPE/TIME ER ANVENDT FOR UNDERTØJ OG T-SHIRT

Tøjtype	Tekstil mængde pr. arealenhed	Beregnet normaliseret migration til sved	Areal for hudkontakt	Varighed for kontakt med tøjet ud fra hyppighed af brug af nyt uvasket tøj*	Oprindelig konc. i tøjet	Beregnet optagelse i barn på 10 kg (U_{total})	
	S_d	MiG_{sved}	A_{hud}	T_{hud}	C_{tekstil}	U_{total}^{**}	
	(kg tekstil/ m^2)	(mg NPE/ mg NPE/ time)	(m^2)	(timer/dag)	(mg NPE/ kg tekstil)	(mg NPE/ kg lgv/dag)	(mg NP/ kg lgv/dag)
Undertøj	0,1	0,12	0,2276	1,71	115,8	5,41E-03	1,93E-03
Undertøj	0,1	0,12	0,2276	1,71	250,7	1,17E-02	4,18E-03
Undertøj	0,1	0,12	0,2276	1,71	3,8	1,77E-04	6,34E-05
<i>Gennemsnit for undertøj</i>						5,76E-03	2,06E-03
T-shirt	0,1	0,12	0,2300	1	123	3,39E-03	1,21E-03
T-shirt	0,1	0,12	0,2300	1	<4,5	<1,24E-04	<4,44E-05
<i>Gennemsnit for T-shirts</i>						1,76E-03	6,28E-04

* Varigheden for kontakt med tøjet er beregnet som antal timer/dag fordelt over 14 dage, da det antages, at børn kun bruger nyt uvasket tøj en gang hver 14. dag. Antallet af timer pr. gang divideres derfor med 14; f.eks. brug af undertøj 24 timer pr. gang/14 dage svarende til 1,71 timer/dag.

** $U_{\text{total}} = 10\% \times S_{d\text{prod}} \times MiG_{\text{sved}} \times C_{\text{tekstil}} \times T_{\text{hud}} \times A_{\text{hud}}/lgv$ (for NP er $U_{\text{total}} = U_{\text{Total for NPE}}/2,8$)¹⁴

Det samlede bidrag til eksponering for NP ved et 2-årigt barns brug af nyt uvasket tøj er gennemsnitligt 0,002 mg/kg lgv/dag for undertøj og 0,0006 mg/kg lgv/dag for T-shirts. Det højere bidrag fra undertøj skyldes, at denne beklædningsgenstand antages at blive båret 24 timer i døgnet, hvor T-shirt kun antages at blive brugt 14 timer pr. dag.

4.1.3 Eksponering ved brug af nyt vasket tøj

Vask af nyt tøj før brug kan reducere mængden af NP/NPE i tøjet. Målingerne (se tabel 3.3) viste, at mellem ca. 29% og helt op til 99% blev fjernet ved én vask. For jeans og undertøj blev der målt fjernelser på mellem ca. 55% og 82% ved vask (se tabel 3.3) og for T-shirt på ca. 29%.

Tabel 4.3 viser den beregnede optagelse i børn ved brug af forskellige beklædningsgenstande, som er vasket en gang før brug.

¹⁴ Ved omregning fra NPE til NP divideres med 2,8

TABEL 4.3

BEREGNET OPTAGELSE AF NP OG NPE I 2-ÅRIGE BØRN VED BRUG AF NYT VASKET TØJ 1 GANG HVER 14. DAG. EN BEREGNET NORMALISERET MIGRATION PÅ 0,12 MG NPE/MG NPE/TIME ER ANVENDT

Tøjtype	Tekstil mængde pr. arealenhed	Beregnet normaliseret migration til sved	Areal for hudkontakt	Varighed for kontakt med tøjet ud fra hyppighed af brug af nyt uvasket tøj*	Oprindelig konc. i tøjet	Beregnet optagelse i barn på 10 kg (U_{total})	
	S_d	MiG_{sved}	A_{hud}	T_{hud}	$C_{tekstil}$	U_{total}^{**}	
	(kg tekstil/ m^2)	(mg NPE/ mg NPE/ time)	(m^2)	(timer/dag)	(mg NPE/ kg tekstil)	(mg NPE/ kg lgv/dag)	(mg NP/ kg lgv/dag)
Jeans	0,1	0,12	0,1481	1	110	1,95E-03	6,98E-04
Jeans	0,1	0,12	0,1481	1	35	6,22E-04	2,22E-04
<i>Gennemsnit for jeans</i>						1,29E-03	4,60E-04
Undertøj	0,1	0,12	0,2276	1,71	-	-	-
Undertøj	0,1	0,12	0,2276	1,71	26,8	1,25E-03	4,47E-04
Undertøj	0,1	0,12	0,2276	1,71	-	-	-
<i>Gennemsnit for undertøj</i>						1,25E-03	4,47E-04
T-shirt	0,1	0,12	0,2300	1	92	2,54E-03	9,07E-04
T-shirt	0,1	0,12	0,2300	1	-	-	-
<i>Gennemsnit for T-shirts</i>						2,54E-03	9,07E-04

* Varigheden for kontakt med tøj er beregnet som antal timer/dag fordelt over 14 dage, da det antages, at børn kun bruger nyt vasket tøj en gang hver 14. dag. Antallet af timer pr. gang divideres derfor med 14; f.eks. brug af undertøj 24 timer pr. gang/14 dage svarende til 1,71 timer/dag.

** $U_{total} = 10\% \times S_{dprod} \times MiG_{sved} \times C_{tekstil} \times T_{hud} \times A_{hud}/lgv$ (for NP er $U_{total} = U_{Total for NPE}/2,8$)¹⁵

'-' angiver, at der ikke er fundet en værdi for koncentrationen af NPE efter vask og U_{total} kan derfor ikke

4.1.4 Risikovurdering

I de forrige afsnit (afsnit 4.1.1) er der regnet på, hvad den gennemsnitlige daglige optagelse af henholdsvis NP og NPE vil være, når et 2-årigt barn (10 kg) får nyt dels uvasket dels vasket tøj på.

DNEL for optaget NP er vurderet til at være 0,005 mg NP/kg legemsvægt pr. dag. Den kritiske effekt er histopatologiske ændringer i nyrerne (se afsnit 1.1.6). Bilag B opsummerer de anvendte toksikologiske data og beskriver fastsættelsen af DNEL-værdien. Denne DNEL-værdi kan beskrives som den højeste daglige indtagelse af NP, der ikke medfører en forøget risiko for sundhedsskadelige effekter. Det er i denne sammenhæng vigtigt at være opmærksom på, at DNEL er bestemt ud fra LOAEL for skader på nyrerne ved gentagen påvirkning med NP over længere tid. Det vil sige, at DNEL er et mål for, hvor meget NP et menneske kan tåle i gennemsnit pr. dag over længere tid. Et barn vil typisk ikke få nyt tøj på hver dag, og tøjet vil typisk blive vasket efter hvert brug. Det blev derfor i beregningerne antaget at være realistisk, at et barn højst får nyt uvasket tøj på én gang hver 14. dag.

Det ses i tabel 4.4, at for et barn, der får nyt uvasket tøj på 1 gang hver 14. dag og bærer de jeans, undertøj og T-shirt, der giver den højeste optagelse gennem huden på samme tid, kan den samlede risikokarakteriseringsratio (RCR) ved brug af jeans, undertøj og T-shirt (samt handsker og

¹⁵ Ved omregning fra NPE til NP divideres med 2,8

sengetøj) beregnes til 1,4. Ifølge disse beregninger kan et barns optagelse af NP ved brug af nyt uvasket tøj således give en RCR over 1, hvilket indikerer en sundhedsrisiko. Ved en gennemsnitsbetragtning i forhold til det målte indhold af NP i tøjet ses en RCR på 0,78 ved brug af nye uvaskede jeans, undertøj og T-shirts samtidig over en 14. dags periode. Ved brug af tøj, der er vasket én gang før brug ses en betydelig reduktion i eksponeringen for henholdsvis NP og NPE med en samlet RCR på 0,41 ved brug af tøj med de højeste koncentrationer af NPE. Heraf fremgår, hvor vigtigt en enkelt vask af tøjet før brug er, med hensyn til at minimere risikoen ved brug.

TABEL 4.4

BEREGNET OPTAGELSE AF NPE OG NP I 2-ÅRIGE BØRN VED BRUG AF DELS NYT UVASKET TØJ, DELS NYT VASKET TØJ (JEANS, UNDERTØJ OG T-SHIRTS) OVER EN PERIODE PÅ 14 DAGE. BIDRAGET TIL RISIKOKARAKTERISERINGSRATIO (RCR) ER BEREGNET FOR NP MED EN DNEL-VÆRDI PÅ 0,005 MG/KG (SE AFSNIT 1.1.6)

Tøjtype	Beregnet optagelse i barn på 10 kg ved brug af <i>nyt uvasket tøj</i>		RCR _{NP}	Beregnet optagelse i barn på 10 kg ved brug af <i>nyt, vasket tøj</i>		RCR _{NP}
	(mg NPE/kg lgv/dag)	(mg NP/kg lgv/dag)		(mg NPE/kg lgv/dag)	(mg NP/kg lgv/dag)	
Jeans	2,37·10 ⁻³	8,46E-04	0,17	6,22E-04	2,22E-04	0,04
Jeans	4,44·10 ⁻³	1,59E-03	0,32	1,95E-03	6,98E-04	0,14
Undertøj	5,41E-03	1,93E-03	0,39	-	-	-
Undertøj	1,17E-02	4,18E-03	0,84	1,25E-03	4,47E-04	0,09
Undertøj	1,77E-04	6,34E-05	0,01	-	-	-
T-shirt	3,39E-03	1,21E-03	0,24	2,54E-03	9,07E-04	0,18
T-shirt	<1,24E-04	<4,44E-05	0,01	-	-	-
Samlet optagelse af højeste værdi for jeans, undertøj og T-shirt		6,98E-03	1,40	-	2,05E-03	0,41
Samlet optagelse af gennemsnit af jeans, undertøj og T-shirt		3,90E-03	0,78	-	1,81E-03	0,36

Beregningerne i dette projekt viser, at koncentrationerne i tøjet kan være så høje, at indholdet af NP og NPE i tekstiler kan udgøre en væsentlig kilde til eksponering for NP/NPE, især hvis tøjet ikke vaskes inden brug. Det skal dog bemærkes, at vurderingen bygger på et begrænset datamateriale.

Det er dog en forholdsvis begrænset overskridelse med en RCR-værdi på 1,4, og den skal endvidere tolkes i forhold til de usikkerheder og antagelser, der er foretaget i forbindelse med beregningerne. Det vurderes således, at den anvendte DNEL værdi for optaget NP er meget forsigtigt sat, da man i forbindelse med dyreforsøget, der anvendes til beregningen af DNEL antager, at der kun forekommer en systemisk optagelse på 10% efter oral eksponering for NP. Hvis man havde antaget en højere systemisk optagelse i den undersøgelse, der er anvendt til fastsættelse af DNEL, ville man komme ud med en højere DNEL og dermed en lavere risiko i beregningerne foretaget i denne rapport (se beregninger i bilag B for yderligere information).

Endvidere antager man i eksponeringsscenarierne for hudkontakt med tøj en lige så høj frigivelse af NP og NPE som i migrationstest hvor gennemvædet tøj ekstraheres med kunstig sved. Dernæst antages, at 10% af det frigivne stof absorberes gennem huden, hvilken må anses som en øvre grænse

ud fra de foreliggende eksperimentelle data -ikke mindst for NPE kunne absorptionen forventes lavere pga af stoffets højere molvægt (se også bilag).

Desuden er DNEL for NP anvendt på NPE, hvilket betyder at NPE er tillagt den samme systemiske giftighed som NP (målt som mg NP/kg legemsvægt). Dette er naturligvis en tilnærmelse, eftersom NPE ikke altid nedbrydes 100% til NP og kan blive udskilt fra kroppen i urinen som en kortkædet NPE.

Samtidig er det også vigtigt at være opmærksom på, at DNEL er bestemt ud fra NOAEL for skader på nyrerne ved gentagen påvirkning med NP over længere tid. Varigheden af den eksponering for NP/NPE, der skal til for at give skader på nyrerne, ser ud til at skulle være længere end den tid, som forbrugerne reelt anvender nyt tøj i, også selvom et barn skulle bruge nyt uvasket tøj flere dage i træk.

Hvis det antages, at et 2-årigt barn højst bruger nyt uvasket tøj hver 14. dag med de NP/NPE-niveauer i tekstiler, som der er observeret i dette projekt, kan der i worst-case (højeste værdier for alt det nye uvaskede tøj, der bruges) være en forøget sundhedsrisiko for børn forbundet med NP/NPE i tekstiler. I de fleste tilfælde vurderes det dog, at der ikke er nogen sundhedsrisiko forbundet med brug af nyt uvasket tøj hver 14. dag, hvis tekstilerne ikke indeholder mere NPE end der er set i dette projekt. Der er dog i litteraturen rapporteret så høje koncentrationer af NP/NPE i tekstiler, at tekstiler, der indeholder disse stoffer, kan udgøre en betydelig kilde til udsættelse for NP/NPE i dagligdagen. Der findes rapporterede, målte koncentrationer i litteraturen for jeans på næsten 10 gange det niveau (2.200 mg NPE/kg tekstil), som er målt i dette projekt (se tabel 3.5). For undertøj er der beskrevet et indhold, der er 3-4 gange højere end det indhold, der er målt her, og for T-shirts er der beskrevet et indhold af NPE, der er over 10 gange det niveau, som der er målt i dette projekt. Validiteten af litteraturværdierne er dog ukendt og er ikke nærmere vurderet i dette projekt.

Der kan derfor være god mening i at søge at reducere indholdet af NP og NPE i tekstiler mest muligt, dels for at opnå større beskyttelse mod nyrebeskadigende effekter, og dels for at imødegå eventuelle kombinationseffekter mellem henholdsvis NP og NPE og andre hormonforstyrrende stoffer, som mennesker kan komme i kontakt med i hverdagen, da stofferne er under mistanke for hormonforstyrrende effekter.

4.2 Miljøvurderinger

I dette afsnit er tekstilernes bidrag til den samlede udledning af henholdsvis NP og NPE til miljøet vurderet. Da det mest almindelige nedbrydningsprodukt af NPE er NP, som er mere miljøfarligt end NPE, er miljøbelastningen opgjort i NP-enheder (NP-s).

Til analysen er de målte koncentrationer af indholdet af NP i tilløb og udløb for 2004-2006, og i udløb for 2007-2009 anvendt (BLST, 2010, 2011). Tabel 4.5 viser disse koncentrationer. Det ses, at koncentrationen i udløbet er faldet med en faktor på ca. 4-6 fra 2004-2006 frem til 2007-2009. Dette er i overensstemmelse med det stærkt faldende forbrug af NP/NPE i Danmark. Ifølge den såkaldte SPIN-database¹⁶ er NP/NPE-forbruget faldet med over 80% i perioden fra 2006 til 2008, da NP/NPE-forbruget i 2006 var på 1.422 tons, i 2007 på 1.418 tons og i 2008 på 237 tons/år¹⁷.

Skæbnen af NP/NPE i renseanlægget er kompleks. Der vil ske en nedbrydning af NP og NPE i renseanlægget. Den gennemsnitlige kædelængde af NPE vil som følge af nedbrydning blive kortere i renseanlægget. Der vil dannes kortkædede nonylphenolcarboxylater (NPEC_x), ligesom der vil forekomme en nedbrydning af NP. Derudover vil NP og de kortkædede NPE i et vist omfang blive

¹⁶ <http://195.215.251.229/fmi/xsl/spin/SPIN/maininfo.xml?-db=SPINstof&-lay=SPINnavn&-view>

¹⁷ CAS-numre anvendt i søgningen: 25154-52-3, 84852-15-3, 68412-54-4, 9016-45-9, 26077-38-3, 37205-87-1, 127087-87-0.

opkoncentreret i slammet. Målingerne i tabel 4.5 antyder en fjernelse fra vandet på omkring 70-90%, hvoraf knap 10% ender i slammet¹⁸.

På baggrund af disse målte koncentrationer i udløbene fra renseanlæg beregnes en konservativt bestemt miljøkoncentration (PEC¹⁹) for NP til 0,02 µg/l. Den er beregnet ved at anvende 95%-fraktilen af udløbskoncentrationen for 2007-2009 (0,24 µg/l), en baggrundskoncentration på ca. 0,0001 µg/l²⁰ (Miljøstyrelsen, 2007) og en standardværdi for fortyndingen på 10 (ECHA, 2010)²¹. Ved at dividere med den beregnede nul-effekt-koncentration (PNEC-værdien for NP) på 0,33 µg/l (se afsnit 1.1.4), beregnes en risikokarakteriseringsratio, RCR = 0,06. Der er kun målt på NP, og der er i beregningerne ikke taget højde for, at der også vil forekomme længerekædede NPE i udløbet. Men selv hvis der også blev taget hensyn til de længerekædede NPE i udløbet, ville RCR næppe overstige 1. Hvis der f.eks. antages et forhold NP:NPE på 1:4 i udløbet (se nedenfor), og hvis det tillige antages, at NPE er lige så giftigt som NP²², ville RCR kun blive 0,24.

Der er ligeledes kun målt NP og ikke NPE i tilløbet til renseanlæg. Til et skøn over hvor meget NP-s, der i alt er i tilløbet, blev der anvendt målte data for indholdet af NP og de forskellige kædelængder af NPE i tilløb til to danske renseanlæg (Miljøprojekt nr. 704, 2002). Her blev der målt et molært forhold mellem NP og NPE på mellem 1:1,4 og 1:3,0, dvs. for hvert mol NP blev der fundet henholdsvis 1,4 mol NPE og 3 mol NPE. Der er brugt gennemsnittet af disse molære forhold, dvs. 1:2,2, i beregningerne. Til sammenligning kan det nævnes, at Ahel *et al.* (1994) målte et forhold NP:NPE på ca. 1:4 – dvs. et væsentligt højere NP:NPE forhold end det, der blev anvendt i denne rapport.

TABEL 4.5

MÅLTE KONCENTRATIONER AF NP I TILLØB OG UDLØB PÅ RENSEANLÆG OG I SLAM (2004-2006, 2007-2009) ANGIVET MED 5%-, 50%- (MEDIAN), 95%-FRAKTILOG MIDDELVÆRDIEN, SAMT EN SKØNNET SAMLET NP-KONCENTRATION I TILLØBET (NP-S)

Parameter	Enhed	Periode	Resultat af måleprogram for NP i tilløb, udløb og slam, 2004-2006, 2007-2009 (BLST, 2010, 2011)				Skønnet samlet NP-koncentration (NP-s) (dette projekt)
			5%-fraktil	Median	95%-fraktil	NP (middel)	NP-s (middel)
Tilløb	µg NP/l	2004-2006	0,06	2,03	4,7	2,05	6,6 (=2,05 + 2,2 × 2,05)
		2007-2009					1,41
Udløb	µg NP/l	2004-2006	<d.l.	0,03	1,5	0,3	-
		2007-2009	<d.l.	<d.l.	0,24	0,065	-
Slam	mg NP/kg TS	2004-2006	0,05	1,9	10	2,6	-

- 1) Skønnet ud fra indløbskoncentrationerne i 2004-2006, og en samling af udløbskoncentrationer for henholdsvis 2004-2006 og 2007-2009 ved at antage, at den procentvise fjernelse (ca. 85%) af NP/NPE i renseanlæggene ikke har ændret sig væsentligt i denne periode.

¹⁸ Se også afsnit 1.1.5.

¹⁹ PEC: Predicted Environmental Concentration (forventet koncentration i miljøet) jf. afsnit 1.1.4

²⁰ Begrebet "Baggrundskoncentration" skal her forstås som en såkaldt 'steady-state' baggrundskoncentration, dvs den koncentration, der var der i forvejen. Det er antaget, at der årligt udledes ca. 700 mill. m³ spildevand (BLST, 2011) med et indhold af NP på 0,065 µg/l – svarende til middelkoncentrationen i udløbet fra renseanlæg (BLST, 2011), et samlet vandvolumen i Danmark på 2·10¹¹ m³ (Chen *et al.* 1995), en halveringstid af NP i overfladevand på 150 dage svarende til en nedbrydningshastighedskonstant på 0,0046 d⁻¹ (EU, 2002), samt en antagelse om, at det vand, Danmark udveksler med de øvrige lande, har den samme koncentration af NP (dvs. at nettoudvekslingen med de øvrige lande er på 0).
PEC_{baggrund} = 700 × 10⁶ / 365 × 0,065 / (2 × 10¹¹ × 0,0046) g/L = 0,0001 µg/L.

²¹ PEC = 0,0001 µg/L + 0,24 µg/L/10 = 0,02 µg/L

²² NPE vides at være mindre giftigt over for vandlevende organismer end NP

Det ses af tabel 4.5, at den skønnede, samlede koncentration af NP-s i tilløbet til renseanlæg er på 1,4 µg NP/l. Dette er betydeligt over nul-effektkoncentrationen på 0,33 µg NP/l og indikerer, at NP-koncentrationen muligvis kan overstige denne koncentration lokalt i områder uden spildevandsrensning. Men da 90% af spildevandet i Danmark ledes til renseanlæg, og disse reducerer koncentrationen væsentligt, vil NPE-koncentrationen i miljøet blive væsentligt lavere.

På basis af de årlige importerede tøjmængder (59.181 tons pr. år - tabel 2.1), en årlig spildevandsmængde i 2004-2006 på ca. 700 mill. m³/år, og en antagelse om, at alt NP/NPE i tekstilet bliver vasket ud og udledt til renseanlæg samme år, er de importerede tekstilers bidrag til koncentrationen af NP/NPE i tilløbene til renseanlæggene beregnet. Det blev gjort helt simpelt ved at dividere den samlede årlige mængde NP/NPE i importerede tekstiler med den samlede mængde spildevand, der tilføres renseanlæg på et år.

Desuden blev det undersøgt, hvilken betydning det vil have at indføre en grænseværdi for, hvor meget NP tekstilerne må indeholde. I den forbindelse er tekstilernes teoretiske NP-bidrag beregnet ved at bruge de foreslåede grænseværdier for hvor meget NP/NPE, der højest må være i tekstilet (se afsnit 2.2.4): 100 mg NPE/kg tekstil og 250 mg NPE/kg tekstil. For hver af de foreslåede grænseværdier blev den geometriske gennemsnitskoncentration af NPE i de tøjprøver, som overholder grænseværdien, beregnet. Forskellen mellem at anvende den geometriske gennemsnitskoncentration af NPE fra hhv. de i denne undersøgelse målte værdier og fundne værdier fra litteraturen er kun væsentlig for det samlede antal tøjprøver (se tabel 4.6). For tøjprøver med koncentration mindre end 100 og 250 mg NPE/kg tekstil er værdierne fra målte værdier og litteratur ikke væsentlig forskellige. I litteraturen er der fundet enkelte prøver med meget høje koncentrationer, hvilket er skyld i det meget høje beregnede geometriske gennemsnitskoncentration for alle tøjprøver.

De beregnede geometriske gennemsnitskoncentrationer blev anvendt til at beregne tekstilernes bidrag til renseanlæggene (tabel 4.6).

Baseret på de målte koncentrationer af NP for 2007-2009, antyder beregningerne, at NP/NPE i tekstiler udgør omkring 86% af den samlede NP-belastning af spildevandet og dermed NP-belastning af miljøet. Hvis gennemsnittet af litteraturværdierne anvendes, er bidraget af NP fra tekstiler på 200%, jf. tabel 4.6. Dette indikerer, at der er væsentlig usikkerhed forbundet med disse grove beregninger.

TABEL 4.6
BEREGNEDE NP-KONCENTRATIONS BIDRAG FRA TEKSTILER I TILLØB TIL RENSEANLÆG

Variabel	Målte NPE-koncentrationer i denne undersøgelse			NPE-koncentrationer fra litteraturen		
	Alle tøjprøver	Kun tøjprøver med < 100 mg NPE/kg tekstil	Kun tøjprøver med < 250 mg NPE/kg tekstil	Alle tøjprøver	Kun tøjprøver med < 100 mg NPE/kg tekstil	Kun tøjprøver med < 250 mg NPE/kg tekstil
Geometrisk gennemsnitskoncentration NPE (mg NPE/kg tekstil)	28	7,2	15,1	66	6,1	9,2
NP-s (mg NP/kg tekstil)	13,3	3,4	7,2	32	2,9	4,4
Bidrag til indløbskoncentrationen (µg NP-s/L)	1,2 ²³	0,3	0,6	2,8	0,3	0,4
% bidrag af skønnet indhold af NP-s i tilløbet (tabel 4.5)	86 (=1,2/1,4 × 100%)	21	43	200	21	29

Tabel 4.6. viser også, at den samlede NP-tilledning til spildevandet vil blive væsentligt reduceret, hvis der indføres en grænseværdi for hvor meget NP eller NPE, der må være i tøjet. En grænseværdi på 250 mg NPE/kg tekstil vil reducere tekstilernes NP-bidrag til indløbskoncentrationen fra 1,2 µg NP-s/l til 0,6 µg NP-s/l, og en grænseværdi på 100 mg NPE/kg tekstil vil reducere tekstilernes NP-bidrag til 0,3 µg NP-s/l.

Samlet set på basis af disse beregninger vurderes det, at tekstilernes NP/NPE bidrag til det ydre miljø er væsentligt i forhold til den samlede belastning af det ydre miljø med NP/NPE, og selvom der ikke umiddelbart er en udbredt risiko for vandmiljøet i Danmark, hvor ca. 90% af spildevandet ledes til rensesanlæg, er der alligevel god grund til at søge at reducere NP-udledningen til det ydre miljø yderligere, bl.a. for at kunne overholde vandrammedirektivets mål om ophør af udledninger, emissioner og tab af NP/NPE.

²³ =13,3 mg NP/kg tekstil × 59.181 tons importeret tekstil pr. år/700 × 10⁶ m³ pr. år=1,2 µg NP/l

5. Konklusion og anbefalinger

Tøj til børn og voksne kan indeholde rester af de kemikalier, der er anvendt ved fremstillingen af tekstilerne. Et af disse kemikalier er NPE, som ved nedbrydning danner nonylphenol (NP). NP og NPE er fundet at være både sundheds- og miljøfarlige.

Der er generelt rapporteret højere NP- og NPE-koncentrationer i litteraturen (middelværdi 670 mg NPE/kg tekstil, geometrisk middelværdi 66 mg NPE/kg tekstil, standardafvigelse på 1.664 mg NPE/kg tekstil og højeste koncentration 14.100 mg NPE/kg tekstil), end der blev målt i denne undersøgelse (middelværdi 96 mg NPE/kg tekstil, geometrisk middelværdi på 27 mg NPE/kg tekstil, standardafvigelse på 107 mg NPE/kg tekstil og højeste koncentration på 311 mg NPE/kg tekstil). Da der kun er analyseret et begrænset antal tøjprøver, kan denne forskel være en tilfældighed, men det kan også skyldes at importørerne er blevet mere opmærksomme på at stille krav vedr. NP(E) indholdet i tekstiler.

Der er tilsyneladende intet mønster i hvilke tekstiltyper (bomuld eller polyester, økologisk eller ikke økologisk), der indeholder høje koncentrationer af NP og NPE. Der er tendens til, at de tekstiler, der har en højere koncentration af NPE, også har én til flere kraftige farver. Tøjet fra Kina – bortset fra en naturfarvet sweater – havde generelt højere koncentrationer af NPE.

Forsøg med kunstig sved viste, at NPE kan migrere til sved, men også at omfanget varierer en del. Der blev målt en ubetydelig migration af NPE fra sengetøj til sved, men der blev fundet en migration af NPE fra jeans til sved på mellem 13 og 33%. Der blev ikke fundet NP i svedekstraktet.

Der blev kun udført en enkelt analyse af migrationen til kunstigt spyt, hvor der blev målt en begrænset migration af både NPE og NP. Indholdet af NP i spytekstraktet var under detektionsgrænsen, og migrationen af NPE blev målt til mellem <0,1% og op til ca. 32%. Det er ikke muligt at drage endelige konklusioner om migrationen af NP og NPE fra tekstiler til spyt ud fra denne ene analyse, men det må forventes, at migrationen er afhængig af tekstiltype, farvning mv.

På basis af de analyseresultater, der blev opnået i dette projekt, blev der gennemført beregninger af børns eksponering for NPE fra flere stykker tøj på en gang. Resultaterne viste, at ved en worst-case betragtning, hvor et barn, der får nyt uvasket tøj på 1 gang hver 14. dag og bærer de jeans, undertøj og T-shirt, der giver den højeste optagelse gennem huden på samme tid, kan den samlede risikokarakteriseringsratio (RCR) ved brug af jeans, undertøj og T-shirt (samt et ubetydende bidrag fra handsker og sengetøj) beregnes til 1,4. Ifølge disse beregninger kan et barns optagelse af NP ved brug af nyt uvasket tøj således give en RCR over 1, der indikerer en sundhedsrisiko med de antagelser, der er taget i beregningerne i dette projekt. Ved en gennemsnitsbetragtning i forhold til indholdet af NP i tøjet ses en RCR på 0,78 ved brug af nye, uvaskede jeans, undertøj og T-shirts samtidigt over en 14 dages periode. Ved brug af tøj, der er vasket en gang før brug, ses en betydelig reduktion i eksponeringen for henholdsvis NP og NPE med en samlet RCR på 0,41 ved brug af tøj med de højeste koncentrationer af NPE. Heraf fremgår, hvor vigtigt blot en enkelt vask af tøjet før brug er, med hensyn til at minimere risikoen ved brug.

Der er ydermere i litteraturen rapporteret væsentlig højere koncentrationer af NP/NPE i tekstiler end målt i dette projekt. Tekstiler, der indeholder disse stoffer, vurderes derfor at kunne udgøre en betydelig kilde til udsættelse for NP/NPE i dagligdagen. Der kan derfor være god mening i at søge at reducere indholdet af NP og NPE i tekstiler mest muligt, dels for at opnå større beskyttelse mod nyreskadende effekter, og dels for at imødegå eventuelle kombinationseffekter mellem henholdsvis NP og NPE og andre hormonforstyrrende stoffer, som mennesker kan komme i kontakt med i hverdagen, da stofferne er under mistanke for hormonforstyrrende effekter.

Det skal her nævnes, at beregningerne bygger på et spinkelt datamateriale, da kun et begrænset antal tøjprøver indgik i undersøgelsen, ligesom der er foretaget en forsigtig fortolkning af migrationsmålingerne til spyt og sved og hudabsorptionen.

Simple beregninger af importerede tekstilers NP- og NPE-bidrag til vandmiljøet tydede endvidere på, at tekstilerne potentielt udgør en væsentlig kilde til den samlede NP-belastning til spildevandet og dermed også NP-belastningen af miljøet.

Samlet set kan det anbefales at importører af tekstiler stiller krav til deres leverandør vedrørende indholdet af NP/NPE i tekstilerne, og forbrugerne anbefales at vaske nyt tøj, før det tages i brug.

Referencer

Ahel, M., W, Giger & M. Koch (1994): Behaviour and Alkylphenol polyethoxylate surfactants in the Aquatic Environment – I. Occurrence and Transformation in Sewage Treatment. Wat. Res. Vol. 28 pp 1131-1142, 1994.

BLST (2010): Detaljerede data for miljøfremmede stoffer og tungmetaller målt i indløb, udløb og slam på renseanlæg i perioden 2004-2006. www.naturstyrelsen.dk
(http://www.naturstyrelsen.dk/NR/rdonlyres/E00B43B2-0342-472B-BD7D-592C57F16FBD/o/Samletbilag_renseanl%c3%a6g_0406_tungmetallerogmilj%c3%b8fremstof_5_.pdf)

BLST (2011): Punktkilder 2009. www.naturstyrelsen.dk

CEPA (1999): Priority Substances List Assessment Report. Nonylphenol and its Ethoxylates. Canadian Environmental Protection Act, 1999

Chen Fei Fredenslund, Severinsen, M, Andersen, M (1995): Evaluation of the SimpleBox Model for Danish Conditions. Technical Report no. 1 to "Environmental Exposure Assessment of Chemicals. Miljøprojekt, 307; Environmental project, 307, 1995

ECHA (2008): Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.8: Characterisation of dose (concentration)-response for human health".

ECHA (2008a): Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.15: Consumer Exposure Estimation. Version: 1.1. May 2008

ECHA (2010): Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.16: Environmental Exposure Estimation. Version: 2. May 2010

EU (2002): RAR, 2002: European Union Risk Assessment Report: 4-Nonylphenol (branched) and nonylphenol. CAS Nos: 84852-15-3 and 25154-52-3. EINECS Nos: 284-325-5 and 246-672-0. Risk assessment.

EU (2009): Kommissionens beslutning af 9. juli 2009 om opstilling af miljøkriterier for tildeling af Fællesskabets miljømærke til tekstilprodukter (meddelt under nummer K(2009) 4595). 2009/567/EF

Exposure Factors Handbook (1997 Final Report):
<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recorddisplay.cfm?deid=12464>)

Government Chemist Programme (2006). Determination of specific alkylphenol ethoxylates in textiles (LCG/GC//2006/019).

Greenpeace (2004): Toxic childrenswear by Disney – A worldwide investigation of hazardous chemicals in Disney clothes. H. Pedersen & J. Hartmann. Greenpeace investigations. Report. ISBN number: 90-73361-83-4.

- Hök, F., Wahlberg, C., Ivarsson, P., (2007): Handdukar med smutsigt förflutet (Hand towels with a murky past), a report by the Swedish Society for Nature Conservation (Naturskyddsföreningen)
- Kraetke, R.M. & T. Platzek (2005): Exposure to chemicals in clothing textiles: Methods and models. The international conference Occupational and Environmental Exposures of Skin to Chemicals - 2005 (OEESC-2005) was held at the Karolinska Institutet (Solna Campus, Berzeliuslab.) in Stockholm, Sweden, 12-15 June 2005. Abstract for Poster 74.
- Lacasse, K. & W. Baumann (2004): Textile chemicals - environmental data and fact. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg.
- Miljöförvaltningen & Stockholm Vatten (2007): Substansflödesanalys – av alkylfenoler och alkylfenoletoxilater i Stockholms stad, 2004, ISSN 1653-9168
- Miljøprojekt nr. 534 (2000): Kemikalier i tekstiler. Fred Larsen, H., C. Helweg & A.R. Pedersen (DHI – Institut for Vand og Miljø), H.B. Boyd (Dansk Toksikologi Center), S.E. Laursen & J. Hansen (Teknologisk Institut). Miljøstyrelsen.
- Miljøprojekt nr. 704 (2002): Nonylphenol og nonylphenoethoxylater i spildevand og slam. Mose Pedersen, B. & S. Bøhwadt (DHI). Miljøstyrelsen.
- Miljøprojekt nr. 23 (2003): Kortlægning af kemiske stoffer i tekstilmatervarer. Laursen, S.E., J. Hansen & A. Drøjdahl (Teknologisk Institut, Beklædning og Textil), O.C. Hansen & K. Pommer, (Teknologisk Institut, Miljø- og Affaldsteknik), E. Pedersen & N. Bernth (Teknologisk Institut, Kemiteknik). Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter. Miljøstyrelsen.
- Miljøprojekt nr. 103 (2009): 2-åriges udsættelse for kemiske stoffer. Tønning, K., E. Jacobsen & E. Pedersen (Teknologisk Institut), M. Strange & P.B. Poulsen (Force Technology), L. Møller & H.B. Boyd (DHI). Kortlægningen af kemiske stoffer i forbrugerprodukter. Miljøstyrelsen.
- Miljøprojekt nr. 1289 (2009): Forberedelser til REACH og udvikling af relevant kompetence inden for tekstilindustrien. Petersen, G.I. & L. Frisenborg (DHI). Miljøstyrelsen.
- Miljøstyrelsen (2007): Possible Control of EU Priority Substances in Danish Waters – Technical and economic consequences examined by three scenarios. Environmental Project No. 1182, 2007.
- Miljøstyrelsen (2010): Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 3, Listen over uønskede stoffer 2009.
- Monteiro-Riviere et al. (2003) In vitro percutaneous absorption of nonylphenol (NP) and nonylphenol ethoxylates (NPE-4 and NPE-9) in isolated perfused skin. Journal of Toxicology. Cutaneous and ocular toxicology. Vol. 22, no. 1-2, pp.1-11.
- Naturskyddsföreningen (2008): T-shirts with a murky past. Report.
- Risk and Policy Analysts Limited (RPA) (1999): Nonylphenol risk reduction strategy. Report for the UK Department of the Environment, Transport and Regions.
- SWEDWash & Naturskyddsföreningen (2008): Den blinda klädimporten. Miljöeffekter från produktionen av kläder som importeras till Sverige. Rapport nr. 21.
- Tema Ved Centret For Bæredygtig Arealanvendelse,
Det Strategiske Miljøforskningsprogram nummer 49, December 2001
Slam På Marken. Risiko Eller Ressource?

US EPA (1997): "Exposure Factors Handbook (1997 Final Report):
<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recorddisplay.cfm?deid=12464>)

US EPA (2008): EPI Suite™ . <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.dll.htm>

US EPA (2010): Basis Statement For Chapter 883, Designation Of The Chemical Class Nonylphenol And Nonylphenol Ethoxylates As A Priority Chemical And Safer Chemicals Program Support Document For The Designation As A Priority Chemical Of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates. Bureau of Remediation and Waste Management. Maine Department of Environmental Protection. September 2, 2010

Bilag A: Baggrundsmateriale til kortlægningen

TABEL A.1
RESULTATER FRA KORTLÆGNINGEN/LITTERATURSOGNINGEN

Produkt nr.	Fremstillings-land	Tekstiltype	Koncentration (mg NPE/kg)	Koncentration (mg NP/kg)
<i>T-shirts ^{a)}</i>				
1	Polen	100% polyester	45	-
2	Thailand	100% polyester	16	-
3	-	100% bomuld	<1	-
4	Tyrkiet	100% øko. bomuld	22	-
5	Litauen	91% polyamid 9% elastan	4	-
6	-	85% "dri-release" 15% bomuld	13	-
7	-	100% bomuld	430	-
8	Kina	100% bomuld	940	-
9	-	100% bomuld	11	-
10	-	100% bomuld	63	-
11	-	100% bomuld	33	-
12	-	100% bomuld	43	-
13	-	100% bomuld	120	-
14	Tyrkiet	100% bomuld	270	-
15	-	92% bomuld 8% elastan	3	-
16	Portugal	100% øko. bomuld (Svanemærket)	4	-
17	Tyrkiet	100% bomuld	230	-
<i>Håndklæder ^{b)}</i>				
1	-	Frotté	<1	-
2	-	Frotté	94,6	-
3	-	Frotté	2	-
4	-	Frotté	6,1	-
5	-	Frotté	11,1	-

Produkt nr.	Fremstillings-land	Tekstiltype	Koncentration (mg NPE/kg)	Koncentration (mg NP/kg)
6	-	Frotté	239	-
7	-	Frotté	517	-
8	-	Frotté	190,5	-
9	-	Frotté	1.277	-
10	-	Frotté	577	-
11	-	Frotté	10.608	-
12	-	Frotté	3,4	-
13	-	Frotté	2,6	-
14	-	Frotté	3,3	-
15	-	Frotté	7	-
16	-	Frotté	<1	-
17	-	Frotté	1,6	-
18	-	Frotté	150,7	-
19	-	Frotté	12,6	-
20	-	Frotté	2,2	-
<i>Tekstilmetervarer ^{c)}</i>				
1				
Sengetøj/puder/tøj (bl.a. bukser/skjorte) til børn	-	100% bomuld	5	0,5
2				
Sengetøj/puder/tøj (bl.a. nederdel, kjole, skjorte) til børn	-	100% bomuld	16	1,8
3				
(Bluse med bamse-motiv til børn)	-	100% bomuld	<3	<0,1
4				
(Voksdug)	-	100% bomuld	20	6,4
<i>Undertøj ^{d)}</i>				
Björn Borg	-	-	860	-
Björn Borg	-	-	490	-
<i>Jeans ^{e)}</i>				
Nudie	-	100% bomuld	<1	-
Cheap Monday	-	98% bomuld, 2% elastan	2.200	-
Miss Sixty	-	98% bomuld, 2% elastan	7	-
Wrangler	-	100% bomuld	<1	-

Produkt nr.	Fremstillings-land	Tekstiltype	Koncentration (mg NPE/kg)	Koncentration (mg NP/kg)
Crocker	-	85% bomuld, 13% elastan-multiester, 2% elastan	110	-
Lee	-	100% bomuld	420	-
<i>Flyverdragter ^{d)}</i>				
H&M	-	-	1.200	-
Kapp-Ahl	-	-	990	-
Lindex	-	-	970	-
Nanook	-	-	12	-
Altitude 8848	-	-	52	-
Polarn & Pyret Skidoverall	-	-	110	-
Reima Essen	-	-	2	-
Europris Boys & Girls	-	-	420	-
Didriksons Mountain Goat	-	-	470	-
Coop Friends	-	-	21	-
Helly Hansen K Mount skisuit	-	-	230	-
Polarn & Pyret Bävernylon	-	-	580	-
Åhléns	-	-	420	-
<i>Disney tekstiler ^{g)} (sum alkylphenolethoxylater)</i>				
Tigger vest, Denmark	-	-	620	-
Mickey Mouse T-shirt, Belgium	-	-	264,3	-
Princess T-shirt, Canada	-	-	34,1	-
Donald Duck T-shirt, Netherlands	-	-	1.220	-
Minnie Mouse T-shirt, Spain	-	-	122	-
Finding Nemo T-shirt, UK	-	-	1.045	-
Mickey Mouse T-shirt, USA	-	-	49	-
Tigger baby bib, Slovakia	-	-	1153	-
Snow White T-shirt, New Zealand	-	-	440	-

Produkt nr.	Fremstillings-land	Tekstiltype	Koncentration (mg NPE/kg)	Koncentration (mg NP/kg)
Minnie Mouse Pyjamas, Austria	-	-	1.700	-
Finding Nemo T-shirt, Turkey	-	-	1.190	-
Mickey Mouse underwear, Norway	-	-	*	-
Treasure Planet pyjamas, Mexico	-	-	357	-
Snow White underwear, France	-	-	*	-
Buzz Lightyear vest, Philippines	-	-	548	-
Princess Ariel T-shirt, Argentina	-	-	640	-
Mickey Mouse sweatshirt, China	-	-	83	-
Snow White T-shirt, Thailand	-	-	1.390	-
Winnie the Pooh PVC raincoat, Germany	-	-	73,2	-
<i>Government Chemist ^{h)}</i>				
Plastisol print on cotton woven T-shirt	-	Bomuld	400	-
Pigment printed jersey fabric (viscose - elastane)	-	Viskose-elastan	200	-
Black cord fabric	-		600	-
Waterbase print on cotton - polyester fabric	-	Bomuld-polyester	100	-
Small red polka dots on white (cotton-polyester) fabric	-	Bomuld-polyester	6.400	-
Black cord fabric	-		600	-
100% cotton woven fabric with pigment print	-	Bomuld	400	-
Pink elastic ribbon	-		1.300	-
Printed viscose fabric	-	Viskose	2.800	-
White nylon net fabric	-	Nylon	ND	-
Waterbase print on cotton – polyester shirt	-	Bomuld-polyester	2.900	-
Purple velour (polyester - viscose) fabric	-	Polyester-viskose	2.400	-

Produkt nr.	Fremstillings-land	Tekstiltype	Koncentration (mg NPE/kg)	Koncentration (mg NP/kg)
Black jersey (viscose-elastane) fabric	-	Viskose-elastan	1.300	-
Blue and green flower pigment print on white cotton fabric	-	Bomuld	1.100	-
Pigment print on cotton - polyester fabric	-	Bomuld	1.200	-
100% cotton fibre reactive print towel	-	Bomuld	800	-
Black acrylic scarf	-	Akryl	ND	-
Discharge print on rayon lining	-	Rayon	700	-
Jersey fabric with placement print	-		100	-
Plastisol print on cotton - polyester fabric	-	Bomuld-polyester	1.600	-
Plastisol print on cotton fabric	-	Bomuld	3.200	-
Grey silk fabric	-	Silke	2.400	-
Burgundy silk fabric	-	Silke	2.900	-
Plastisol and waterbase print on cotton fabric	-	Bomuld	ND	-
Multi-coloured stripes on polyester satin twill	-	Polyester-satin	14.100	-
Plastisol print on lycra	-	Lycra	500	-
Waterbase print on cotton shirt	-	Bomuld	100	-
Plastisol print on cotton fabric	-	Bomuld	600	-
Cotton (polyester- nylon-elastane) rich anti-slip gripper socks	-	Bomuld, polyester-nylon-elastane	600	-
<i>Miljøprojekt 534 ⁱ⁾</i>				
Mørkeblå, farvet, vaskbar habitbuks	-	Polyester/uld	34	-
Mørkegrønt, farvet frottéhåndklæde	-	Bomuld	85	-
Gul farvet t-shirt med PVC-tryk	-	Polyester	26	-

Produkt nr.	Fremstillings-land	Tekstiltype	Koncentration (mg NPE/kg)	Koncentration (mg NP/kg)
TNO – MEP ^{d)}				
2 × Buzz Lightyear pyjamas for boys (ages 2-3 years), exclusive to Disney Store	-	-	17	49
2 × Piglet pyjamas for girls (ages 3-4 years), Disney	-	-	1.430	6,9
2 × Tigger pyjamas unisex with caption '100% Cheeky', (ages 12-18 months), Disney	-	-	1.017	n.d.
2 × Tigger pyjamas for boys with caption 'Come on in little buddy. The Water's great!', (ages 12-18 months), Disney	-	-	812	8,8
Bob The Builder pyjamas for boys (ages 1-1½), Mothercare	-	-	1.930	8,8
Tænk ^{k)}				
10 T-shirts testet	-	-	-	-
Tænk ^{k)}				
Bjørkvin, Black International, Cottonfield, Divided, H&M, Jack & Jones, Jim Avignon Spreadshirt / BC, Stanfield, Tiger	-	-	ND	-
SFT ^{l)}				
5 jeans testet	-	-	ND	-

a) Naturskyddsverket, 2008

b) Naturskyddsverket, 2007

c) MST nr. 23, 2003

d) <http://www.gp.se/konsument/tester/1.21943-borg-kalsonger-08>;

e) http://svt.se/content/1/c8/01/68/54/36/jeans_del1.pdf; http://svt.se/2.109801/1.1685436/jeanstest_hela_testprotokollet

f) <http://www.testfakta.se/Article.aspx?a=21510>

g) <http://www.greenpeace.org/raw/content/denmark/press/rapporter-og-dokumenter/finding-chemo-toxic-children.pdf>

h) http://www.governmentchemist.org.uk/dm_documents/Determination%20of%20specific%20alkylphenol%20ethoxylates%20in%20textiles_6sQz8.pdf

i) Miljøprojekt 534

j) TNO (2003): Hazardous Chemicals in Consumer Products. Download fra

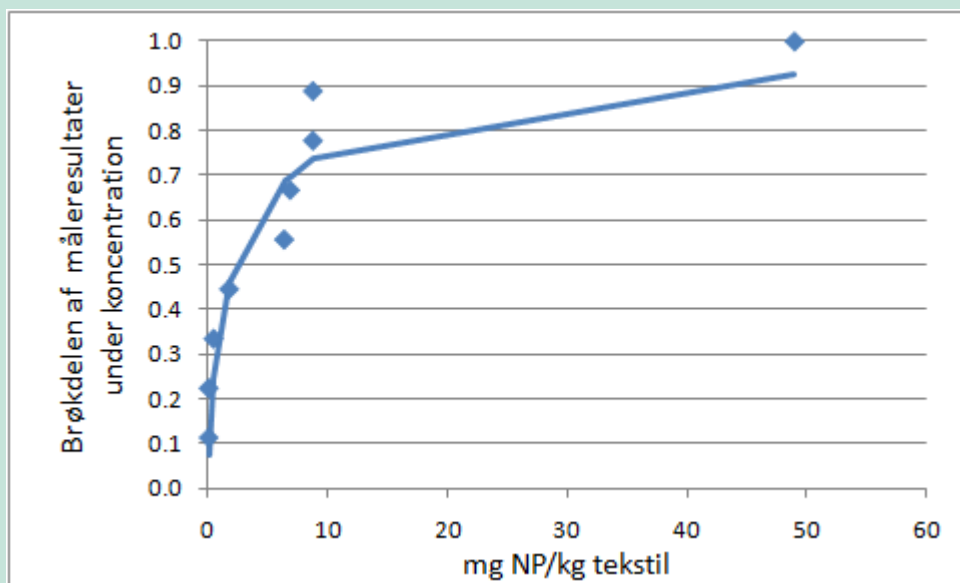
<http://www.uk.greenpeace.org.uk/files/pdfs/migrated/MultimediaFiles/Live/FullReport/6043.pdf>

- Ikke oplyst

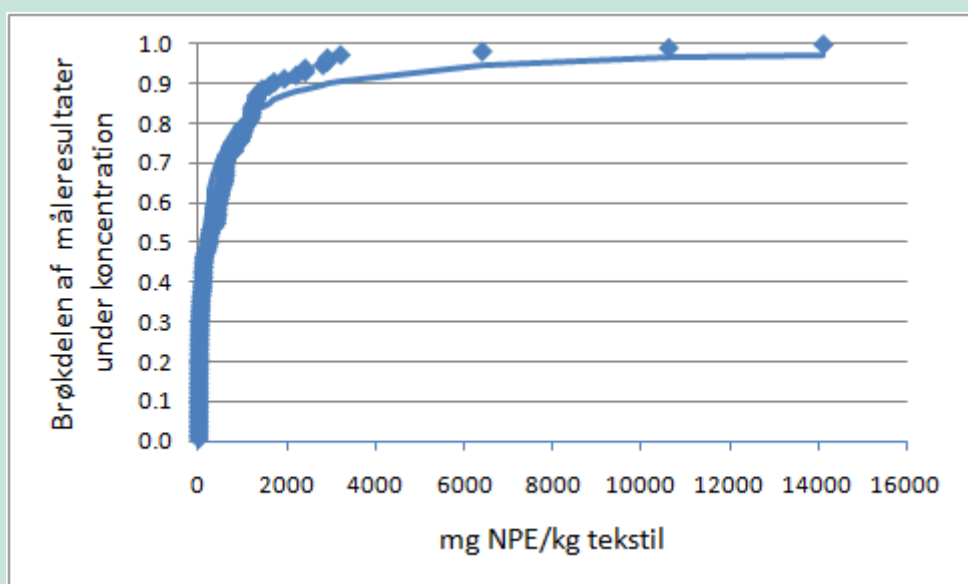
k) <http://www.taenk.dk/test/t-shirts/testresultater/>.

l) <http://www.sft.no/no/Aktuelt/Nyheter/2009/Oktober-2009/Har-ikke-funnet-antimuggmiddel-i-jeans-/?cid=40499>).

Figur A.1 og A.2 viser fordelingen af de målte koncentrationer i tekstiler. Værdierne i figurerne er således hentet fra tabel A.1.



FIGUR A.1
FORDELING AF MÅLTE NP-KONCENTRATIONER I TEKSTILER. LOGARITMISK NORMAL FORDELING ANTAGET



FIGUR A.2
FORDELING AF MÅLTE NPE KONCENTRATIONER I TEKSTILER. LOGARITMISK NORMAL FORDELING ANTAGET

SPØRGESKEMA

DER ER RETTET HENVENDELSE TIL 7 VIRKSOMHEDER, SOM IMPORTERER OG FORHANDLER TEKSTILER. DE 7 VIRKSOMHEDER ER ANONYMISERET I DENNE RAPPORT.

Spørgsmål	Virksomhed						
	1	2	3	4	5	6	7
Stiller I krav til kemikalier i tekstiler, der indkøbes?	Vil indføre systematisk overvågning af om lovgivningen afholdes.	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Hvilke krav stilles?	Ja, al Dansk & Europæisk lovgivning overholdes	Der må max være 250 mg/kg tekstil*	Krav om forbud med NPE i ca. 10 år. Kravet er svært at overholde, idet NPE stadig	Kemikalie restriktioner. Forbud mod indhold af APO og nedbr. prod. Accepterer dog 100 mg/kg tekstil**	Al Dansk & Europæisk lovgivning overholdes	Leverandørhånd-bog med regelsæt indeholder liste over kemikalier, hvor der er krav	Alle leverandører skal skrive under på en aftale, som bl.a. indeholder en liste med kemikalier, der ikke skal anvendes ved produktionen. Listen indeholder bl.a. NP og NPE
Hvilken lovgivning henvises til?		Der refereres til BEK DIR 2003/53/EC					Den nationale lovgivning i de enkelte salgslande følges. Nu er hovedparten af den nationale lovgivning inkluderet under REACH, på nær visse undtagelser
Stilles der krav om	Nej vi stiller		Hvis forekomst	Ved >100	Nej vi stiller		Vores

Spørgsmål	Virksomhed						
	1	2	3	4	5	6	7
indhold af nonylphenoethoxylater og nonylphenol?	ikke krav omkring NPE		er >100 mg/kg tekstil, undersøges det hvor NPE stammer fra i processen	mg/kg er det sandsynligt at APO anvendes i processen, mens det ved <100 mg/kg er sandsynligt at APO stammer andre steder fra f.eks. forureninger	ikke krav omkring NPE		restriktionsliste indeholder langt flere kemikalier end de der er under REACH
Har I faste test- eller kontrolprogrammer evt. miljømærkning	Ja, bl.a. miljømærkning, EU-blomst samt tiltro til tekstiler	I 2007 blev der foretaget stikprøver, som viste at kravet for NPE blev overholdt. Der er ikke siden foretaget kontrol	Der foretages ad hoc kontrol for NPE. Der findes ikke fælles accepteret standard for analyse (Metoder: LC-MS, ST-IR, LC-DAD)	Spotcheck	Ja bl.a. miljømærkning, EU-blomst samt tiltro til tekstiler	Tester mod regelsættet. Der testes mod OEko-tex, hvor der er krav om det	Ja. Egne testprogrammer og procedure bliver fulgt. Mange leverandører har Oeko-tex.
Indgår nonylphenol-ethoxylater og nonylphenol i testprogrammet?	Nej			Måler NPE, OPE, NP og OP	Nej		NP og NPE bliver hyppigt testet som en del af firmaets testprogram.
Nonylphenoethoxylater og nonylphenol Har I kendskab til forekomst i tekstilerne af disse stoffer? Hvad er koncentrationsniveau, hvis det kendes? Har I kendskab til brug af NPE under	Nej	NPE anvendes ved fremstilling af bomuld. Vask af fibre, senere vaskeproces. Anvendes som emulgator af farvepigmenter	Hjælpemiddel ved indfarvning og vaskeprocesser. Detergent, scouring agent, wetting agent, emulsifier, dispersing, impregnative. Læder: Indfarvning og affedtning Silke:	Ja. Forekommer ofte: mange steder og i høje koncentrationer. Sjældent > 1000 mg/kg tekstil. Ved forekomst >100 mg/kg tekstil søges kilden og der afhjælpes.	Nej	Ikke besvaret	NP og NPE er ret hyppige NP og NPE anvendes som detergenter, dispergerings-emulgerings- og imprægneringsmidler i pasta til trykning. NP og NPE er ikke tilladte i vores

Spørgsmål	Virksomhed						
	1	2	3	4	5	6	7
fremstilling/behandling ? Kendes omfang af brugen og hvor stort er det?			Deguming Anvendes bl.a. ved fremstilling af jeans, hvor der er mange vaskeprocesser	Kilden er typisk vaskeprocesser sidst i processen			produkter. Der er blevet testet for stofferne løbende de sidste to år. Stofferne genfindes yderst sjældent. Men da testene startede blev NP og NPE fundet i ca. 20% af produkterne.
Nedenstående spørgsmål er for tekstiler, hvor der er kendskab til forekomst af NPE/NP							
Hvor fremstilles tekstilerne? Inden for EU Uden for EU Hvilket land uden for EU?	Ikke besvaret	Specielt Indien og Kina	Især Østen Undersøgelse fra 2004 viste ét tilfælde ud af 50, hvor der blev fundet forhøjede konc. af NPE.	Især Kina	Ikke besvaret	Ikke besvaret	NP og NPE findes nu meget sjældent. Da man startede med at teste blev NP og NPE hovedsageligt fundet i tekstiler fra Kina, Indien og Tyrkiet
Typer af tekstiler: Bomuld Syntetisk Viskose Blanding Andet	Ikke besvaret	Ikke besvaret	Ikke besvaret	Forskellige typer	Ikke besvaret	Ikke besvaret	Bomuld Syntetisk

Spørgsmål	Virksomhed						
	1	2	3	4	5	6	7
Anvendelse af tekstilerne: Beklædning Håndklæder Sengetøj Boligtekstiler: tæpper, gardiner mm. Andet	Ikke besvaret	Ikke besvaret	Ikke besvaret	Ikke besvaret	Ikke besvaret	Ikke besvaret	Håndklæder Boligtekstiler

- * Niveau for NPE er fastlagt i samarbejde med leverandører i fjernøsten. Et totalt forbud var ikke realistisk.
- ** Niveau for NPE fastlagt ud fra resultatet af en større undersøgelse fra laboratoriemålinger på NPE i tekstiler

Bilag B: Nonylphenol (NP) - Udlledning af systemisk DNEL for den almene forbruger

B.1 Indledning

Dette bilag redegør for udledningen af en systemisk DNEL for den almene forbruger. Udledningen baserer sig på toksikologiske data fra dyreforsøg, hvor de kritiske effekter, dvs. de effekter, der opstår ved de laveste eksponeringsniveauer, identificeres. Dertil anvendes der usikkerhedsfaktorer til at redegøre for de usikkerheder, der er forbundet med at ekstrapolere resultater fra dyreforsøg til effekter på mennesker.

B.2 Metode

Udledningen af en DNEL for den almene forbruger er baseret på toksikologiske data fra risikovurderingsrapporten for NP (EU, 2002).

DNEL udledes af:

$$DNEL = \frac{NOAEL}{AF_1 \times AF_2 \times AF_3 \times AF_4 \times AF_5 \times AF_6 \times AF_7}$$

hvor

NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) for den kritiske effekt

AF₁, AF₂,...AF₇ er usikkerhedsfaktorer, som redegør for de usikkerheder, der er forbundet med at ekstrapolere resultater fra dyreforsøg til forholdene for mennesker. De anvendte usikkerhedsfaktorer er baseret på ECHA vejledningen ECHA (2010) og er nærmere beskrevet nedenfor i B.3.

Den toksikologiske profil af nonylphenol (NP) er beskrevet i EU (2002) og er kort beskrevet i det følgende. Den akutte orale LD₅₀ er mellem 1.200-2.400 mg/kg legemsvægt (lgv) og den dermale LD₅₀ er omkring 2.000 mg/kg lgv. LC₅₀ for inhalation er ikke kendt, men pga. NP's ætsende egenskaber kan akut toksicitet via inhalation ikke udelukkes. Lettere irritation af luftvejene er observeret ved 400 ppm men ikke ved 30 ppm. Potentialet for mutagenicitet og carcinogenicitet er vurderet til at være lavt. I et oralt studie (indgift med mavesonde (gavage)) for undersøgelse af toksikologiske effekter af NP på tidlige udviklingsstadier blev der fundet en NOAEL-værdi på 75 mg/kg lgv/dag og 300 mg/kg lgv/dag for henholdsvis maternal (moderdyr) og foetal (foster) toksicitet. En LOAEL værdi på 100 mg/kg lgv/dag for testikel toksicitet blev fastsat ud fra et repeated-dose oralt (gavage) studie.

En LOAEL værdi på 15 mg/kg lgv/dag for histopatologiske (vævs-) ændringer i nyrer blev fastsat ud fra et flergenerationsstudie. Grupper af 30 Sprague-Dawley rotter (han/hun) blev eksponeret for NP via foder i koncentrationer af 0 (kontrol) 200, 650 eller 2.000 ppm for op til 20 uger. Beregnet NP indtag var 0, 15, 50 og 160 mg/kg lgv/dag. Følgende effekter blev påvist: reduceret legemsvægt og forøget nyrevægt ved 50 og 160 mg/kg/day, histopatologiske ændringer i nyrer herunder tubular degeneration og udvidelse ved 15, 50 og 160 mg/kg lgv/dag.

Ligeledes fra et multigenerationsreproduktionsstudie (F1, F2 og F3) er der fastsat en NOAEL-værdi på 15 mg/kg lgv/dag for effekter på det reproduktive system. Grupper af 30 Sprague-Dawley rotter (han/hun) blev eksponeret for NP via foder i koncentrationer af 0 (kontrol) 200, 650 eller 2.000 ppm over 3 generationer. Beregnet NP-indtag var 0, 15, 50 og 160 mg/kg lgv/dag i den ikke-reproduktive fase, stigende til 0, 30, 100 og 300 mg/kg lgv/dag under diegivningen. Følgende effekter blev påvist over flere generationer: forstyrrelser i det reproduktive system for afkom herunder mindre ændringer i længden af oestrous cyklus, timing af vaginal åbning, ovarie vægt og

antal sædceller/spermatid ved 50 and 160 mg/kg lgv/dag. Funktionelle ændringer i reproduktionen blev ikke induceret ved 15, 50 og 160 mg/kg lgv/dag.

Baseret på data fra NP's toksikologiske profil er de kritiske effekter vurderet af EU at være histopatologiske ændringer i nyrer samt reproduktive parametre, begge identificeret i et flergenerationsstudie. I det følgende har vi brugt NOAEL og LOAEL-værdier på 15 mg/kg lgv/dag etableret fra orale studier, hvor dosering af NP er via foder i udledning af en relevant systemisk DNEL for den almene forbruger. Disse studier er vurderet til at være mere relevante i forhold til human eksponering end studierne med oral dosering af NP via mavesonde.

B.3 Usikkerhedsfaktorer

De anvendte usikkerhedsfaktorer er baseret på retningslinjerne angivet i ECHA (2010). Der er ikke fundet data eller taget stilling til størrelsen af de konkrete usikkerhedsfaktorer i risikovurderingsrapporten fra EU (2002).

Følgende usikkerhedsfaktorer vurderes relevante ud fra metoden beskrevet i ECHA (2010) til udledning af DNEL for den almene forbruger:

AF₁: Inter-species variation: En samlet usikkerhedsfaktor på 10 er brugt til at korrigere for forskelle mellem rotte og menneske. Usikkerhedsfaktoren på 10 kan opdeles i en usikkerhedsfaktor på 4 for forskelle i kropsvægt samt en usikkerhedsfaktor på 2,5 for andre forskelle (toksikodynamik).

AF₂: Intra-specie variation: En usikkerhedsfaktor på 10 er brugt til at tage hensyn til forskelle i toksikologisk respons og følsomhed i forskellige befolkningsgrupper.

AF₃: Varighed af eksponering: En usikkerhedsfaktor på 1 er brugt, da begge studier er multigenerationsstudier.

AF₄: Dosis-respons sammenhæng: En usikkerhedsfaktor på 1 og 3 er brugt for henholdsvis NOAEL-værdien og LOAEL-værdien for dosis-respons sammenhæng, dvs. i hvor LOAEL er udgangspunkt anvendes en faktor 3 for at ekstrapolere til et nul-effekt-niveau..

AF₅: Kvalitet af data: En usikkerhedsfaktor på 1 er anvendt. De udledte NOAEL og LOAEL-værdier er baseret på multigenerationsstudier udført i overensstemmelse med GLP og OECD guideline.

Beregningen af DNEL fremgår heraf:

$$DNEL = \frac{LOAEL}{AF_1 \times AF_2 \times AF_3 \times AF_4 \times AF_5}$$

$$DNEL_{oral} = \frac{15 \text{ mg NP/kg lgv/dag}}{10 \times 10 \times 1 \times 3 \times 1} = 0,05 \text{ mg NP/kg lgv/dag}$$

B.4 Absorptionsforhold ved beregning af intern DNEL

Ifølge "Risk Assessment Report" fra ECB er den systemiske biotilgængelighed af NP efter oral dosering i rotte evalueret til at være 10% af oprindelig dosis pga. "first pass" metabolisme i leveren.

Ifølge "Risk Assessment Report" fra ECB er absorption af NP over hud begrænset, dog kan hud penetration forekomme, især i stratum corneum. Ved in-vitro undersøgelse over 8 timer og ved brug af ¹⁴C-mærket NP (mærket i benzenringen) blev der målt absorption på under 0,15% for både grise- og rottehud. Gennemtrængningen gennem hud blev målt til omkring 3% for grisehud og 6% for rottehud. Andre undersøgelser rapporteret i EU (2002) har givet tilsvarende resultater. Baseret på disse informationer blev det evalueret i EU (2002), at højst 10% kan absorberes over huden. En

absorptionsfaktor (Abs(oral)) på 10 er derfor anvendt for dermal absorption. Denne faktor konverterer NOAEL (oral) til NOEL (dermal).

Ud fra DNEL_{oral} og under anvendelse af den orale absorptionsfaktor kan den interne dosis svarende til DNEL_{intern} beregnes:

$$\text{DNEL}_{\text{intern}} = \frac{0,05 \text{ mg NP/kg lgv/dag}}{10} = 0,005 \text{ mg/kg lgv/dag}$$

Denne DNEL_{intern} gælder uanset eksponeringsvejen, idet den konkrete eksponering for en given eksponeringsvej omregnes til intern dosis under anvendelsen af den relevante absorptionsfaktor for eksponeringsvejen. Derpå sammenlignes den interne dosis (evt. summen af den interne dosis for alle de relevante eksponeringsveje) med DNEL_{intern} værdien.

Usikkerhedsanalyse ifm. de beregnede DNEL-værdier

De anvendte absorptionsfaktorer for oral og dermal eksponering er de samme værdier som dem, der er anvendt i risikokarakteriseringen i EU-RAR for nonylphenol.

Der anvendes en oral absorptionsratio på 10% for nonylphenol. Når denne værdi anvendes, er dette i forhold til systemisk optagelse alene af uomdannet nonylphenol (i form af ikke-konjugeret nonylphenol), og der er således ikke medregnet mængden af metabolitter (sulfat- og glucoronid konjugater), som imidlertid angives at udgøre den højeste koncentration i blodet. Den samlede absorption af nonylphenol udtrykt som systemisk optaget mængde af nonylphenol + metabolitter må således antages at være væsentligt over 10% ved oral eksponering. Dette anføres også i EU-RAR-en, hvor der antages en 100% optagelse af nonylphenol ved oral eksponering, mens det som nævnt kun er 10% der antages bliver optaget som ikke-konjugeret nonylphenol. Når den interne dosis kun beregnes til 10% af eksterne dosis forudsættes det således at toksiciteten alene henføres til uomdannet nonylphenol og ikke til metabolitterne, dvs. konjugeret nonylphenol. Der anføres imidlertid ikke data, der belyser forskellen mellem toksiciteten af frit nonylphenol og toksiciteten af metabolitterne af nonylphenol, hvorfor anvendelse af en absorptionsfaktor (Abs(oral)) på 10 for en omregning af en ekstern oral DNEL værdi til en intern DNEL værdi må anses for at være et konservativt udgangspunkt i dette tilfælde.

Omvendt forholder det sig med vurdering af den dermale absorption, hvor det antages at op til 10% af den dermale dosis kan optages systemisk. Her angiver *in vitro* undersøgelser på hud fra rotter, grise og mennesker at under 0,15% af dosis kunne genfindes i diffusionskammeret under huden, mens op til 6% blev tilbageholdt i huden. Der er således grundlag for at tro at den reelle biotilgængelige andel af NP er væsentlig under 10% ved dermal eksponering.

Disse forhold gør, som anført i EU-RAR-en, at anvendelse af de anførte absorptionsrater på 10% både ved oral såvel som ved dermal eksponering må anses for at være konservative. Da dette kan have afgørende betydning ved risikokarakteriseringen er det væsentligt at anføre dette som betydelige usikkerheder i vurderingen, idet mere eksakt viden vedrørende absorptionsraterne mest sandsynligt vil medføre lavere værdier for risikokarakterisationsratioen (RCR).

Tabel B.1 viser de DNEL værdier, der kan beregnes ud fra de relevante toksikologiske data.

B.5 Konklusion

Det vurderes, at den kritiske effekt er histopatologiske ændringer i nyrer baseret på LOAEL værdien på 15 mg/kg lgv/dag, som indikerer en lavere NOAEL værdi end de 15 mg NP/kg lgv/dag.

DNEL (oral) kan beregnes til 0,05 mg/kg/dag ud fra en LOAEL værdi på 15 mg/kg d og under anvendelse af en samlet usikkerhedsfaktor på 300.

I forbindelse med udsættelse via flere eksponeringsveje med forskellig grader af absorption er det nødvendigt at beregne en intern (systemisk)DNEL, hvor eksponeringen også beregnes som den samlede systemiske eller interne dosis, og der her tages højde for forskellig grad af absorption for de forskellige eksponeringsveje. Dvs.:

$$\text{DNEL (intern)} = \text{DNEL (oral)} \times \text{Abs(oral)}$$

Den systemiske biotilgængelighed af NP efter oral dosering i rotte er evalueret til at være 10% af oprindelig dosis pga. "first pass" metabolisme i leveren. Baseret på ovenstående er den interne DNEL for den almene forbruger ved oral eksponering udledt til 0,015 og 0,005 mg/kg lgv/dag baseret på henholdsvis orale NOAEL og LOAEL-værdier, begge på 15 mg/kg lgv/dag.

Da der ikke er fundet NOAEL eller LOAEL-værdier ved dermal eksponering, er en intern DNEL for den almene forbruger ved dermal eksponering baseret på de orale NOAEL og LOAEL-værdier på 15 mg/kg lgv/dag. Den dermale eksponering omregnes derpå til intern dosis under anvendelse af den dermale absorptionsfaktor (Abs(dermal)). Den systemiske biotilgængelighed af NP efter dermal absorption er evalueret til at være 10% af oprindelig dosis pga. en estimeret hudabsorption på 10%. Baseret på ovenstående er den interne DNEL for den almene forbruger ved dermal eksponering udledt til 0,015 og 0,005 mg/kg lgv/dag baseret på henholdsvis orale NOAEL og LOAEL-værdier, begge på 15 mg/kg lgv/dag.

Til brug i sundhedsvurderingerne beregnes den samlede interne dosis, dvs. optaget via hudkontakt og optaget via oral eksponering lægges sammen i beregningerne og sammenlignes med den interne DNEL-værdi på 0,005 mg NP/kg lgv/dag.

Nonylphenol, som er et nedbrydningsprodukt fra nonylphenoethoxylatet (NPE), er påvist at være mere giftigt end selve NPE. NPE vil delvist omsættes til NP i mennesker. US EPA (2010) refererer således også til undersøgelser, hvor det blev konkluderet, at pattedyr omsætter NPE til NP. Vi antager, at den NPE, som optages i kroppen, bliver fuldstændigt omsat til NP i menneskekroppen, hvilket er en konservativ antagelse. Derfor tillægges NPE den samme DNEL værdi som NP.

Konklusionen herpå er, at den interne DNEL for den almene forbruger er 0,005 mg NP/kg lgv/dag. Den samme DNEL-værdi anvendes for NPE, da NPE omsættes til NP i kroppen.

TABEL B.1
BEREGNEDE EKSTERNE OG INTERNE DNEL-VÆRDIER

Eksponering (systemisk effekt)	NOAEL/ LOAEL	Effekt	Effekt niveau	Absorp- tions- fraktion (oral)	Usikkerhedsfaktorer					Udledt ekstern DNEL (mg/kg lgv/dag)	Udledt intern DNEL (mg/kg lgv/dag)
					Inter- specie variation (AF ₁)	Intra- specie variation (AF ₂)	Varighed af ekspo- nering (AF ₃)	Dosis- respons sammen- hæng (AF ₄)	Kvalitet af data (AF ₅)		
Kronisk- oral	NOAEL Flergenerations- reproduktions- studie i rotte (oral dosering via foder)	Ændringer i reproduktive parametre	15 mg/kg lgv/dag	10%	10	10	1	1	1	0,15	0,015
Kronisk- oral	LOAEL Flergenerations- studie i rotte (oral dosering via foder)	Histopatologiske ændringer i nyrer	15 mg/kg lgv/dag	10%	10	10	1	3	1	0,05	0,005
Kronisk- inhalation										Ikke relevant	Ikke relevant
Akut- oral										Ikke relevant	Ikke relevant
Akut-dermal										Ikke relevant	Ikke relevant
Akut- inhalation										Ikke relevant	Ikke relevant
Kronisk inhalation:		Ikke relevant da den kritiske eksponeringsvej er den orale									
Akut oral, dermal og inhalation:		Ikke relevant for systemisk effekt., Den akutte orale LD50 er mellem 1.200-2.400 mg/kg lgv (rotte), og den dermale LD50 er omkring 2.000 mg/kg lgv (kanin). LC50 for inhalation er ikke kendt.									

Bilag C: Overfladeareal af børn og voksne

TABEL C.1
ANVENDT OVERFLADEAREAL FOR BARN OG VOKSEN

Kropsdel	Barn (10 kg)		Voksen (60 kg)	
	Overfladeareal (cm ²)	(%) ²⁾	Overfladeareal (cm ²)	(%) ⁴⁾
Hele kroppen	6.410 ¹⁾	100	17.160 ³⁾	100
Hoved	1.058	16,5	1.218	7,1
Torso	2.276	35,5	5.972	34,8
Arme	833	13	2.402	14
Hænder	364	5,68	875	5,1
Ben	1.481	23,1	5.560	32,4
Fødder	402	6,27	1.115	6,5

1) Fra "Exposure Factors Handbook. Beregnet fra det gennemsnitlige forhold mellem overfladeareal (m²) og vægt (kg) for 0-2 årige på 0,0641. Vægt = 10 kg anvendt.

2) Fra "Exposure Factors Handbook. Gennemsnitsværdier for 1-2 årige er anvendt.

3) Fra "Exposure Factors Handbook Beregnet fra det gennemsnitlige forhold mellem overfladeareal (m²) og vægt (kg) for >18 årige på 0,0286. Vægt = 60 kg anvendt

4) Fra "Exposure Factors Handbook. Gennemsnitsværdier for >18 årige er anvendt.

Resumé

Nonylphenol og nonylphenoethoxylater (NP/NPE) bruges i fremstillingen af tekstiler og der kan findes rester af det i det færdige tekstil. En vurdering af børns udsættelse for stofferne viste, at der under normale omstændigheder ikke er nogen sundhedsrisiko forbundet med indholdet af NP/NPE.

Miljøvurderingen viste, at tekstiler med NPE potentielt er en væsentlig kilde til NPE i spildevand, men også at renseanlæg effektivt begrænser effekterne i det danske vandmiljø.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk