



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

# Kortlægning og sundheds- og miljø- vurdering af biocid- aktivstoffer i tøj

Kortlægning af kemiske stoffer i forbruger-  
produkter nr. 128, 2014

**Titel:**

Kortlægning og sundheds- og miljøvurdering af biocidaktivstoffer i tøj

**Redaktion:**

Jesper Kjølholt<sup>1</sup>  
Carsten Lassen<sup>1</sup>  
Torsten Due Bryld<sup>2</sup>  
Sonja Hagen Mikkelsen<sup>1</sup>  
Ulla Kristine Brandt<sup>1</sup>  
Christian Nyander Jeppesen<sup>1</sup>  
Frans M. Christensen<sup>1</sup>

<sup>1</sup> COWI A/S

<sup>2</sup> Teknologisk Institut

**Udgiver:**

Miljøstyrelsen  
Strandgade 29  
1401 København K  
www.mst.dk

**År:**

2014

**ISBN nr.**

978-87-93178-44-1

**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

<b>Forord</b> .....	<b>5</b>
<b>Konklusion og sammenfatning</b> .....	<b>7</b>
<b>Summary and Conclusion</b> .....	<b>10</b>
<b>1. Baggrund og introduktion</b> .....	<b>13</b>
1.1 Projektets formål .....	13
1.2 Regulering af biocider.....	13
<b>2. Kortlægning</b> .....	<b>15</b>
2.1 Kortlægning af biocidaktivstoffer anvendt ved oplagring og transport af tøj .....	15
2.1.1 Tidligere kortlægninger af kemiske stoffer i tøj.....	15
2.1.2 Branchens vejledning om kemiske stoffer i tekstiler .....	15
2.1.3 Resultat af kontakt med branchen .....	16
2.2 Anden information om brug af biocidmidler ved transport .....	20
2.3 Brugen af biocidaktivstoffer i hele tekstilets livscyklus.....	21
2.4 Andre transportteknikker, der muliggør transport af tøj uden brug af biocidaktivstoffer .....	24
2.5 Biocidaktivstoffertil analyse- og testprogrammet .....	24
2.6 Produkter til analyse- og testprogrammet .....	27
<b>3. Analyse- og testprogram</b> .....	<b>29</b>
3.1 Indledning .....	29
3.2 Oversigt over udførte analyser og test.....	29
3.3 Screeningsanalyser .....	30
3.3.1 Metoder til screeninger .....	31
3.3.2 Formaldehyd .....	32
3.3.3 Resultaterne for screeningerne .....	33
3.3.4 Diskussion af screeninger .....	33
3.4 Kvantitative analyser .....	33
3.4.1 Metoder til kvantitative analyser.....	34
3.4.2 Resultaterne af de kvantitative analyser .....	34
3.4.3 Diskussion af resultater af kvantitative analyser .....	34
3.5 Migrationsanalyser .....	34
3.5.1 Metoder til migrationsanalyser .....	34
3.5.2 Resultater af migrationsanalyserne .....	35
3.5.3 Diskussion af resultater af migrationsanalyser .....	35
3.6 Vasketests.....	36
3.6.1 Metode til vasketests.....	36
3.6.2 Resultater af vasketest .....	37
3.6.3 Diskussion af resultater af vasketests .....	37
<b>4. Sundhedsvurdering</b> .....	<b>39</b>
4.1 Indledning .....	39
4.2 Toksicitet af de påviste biocider .....	39
4.2.1 Formaldehyd .....	39
4.2.2 Permethrin .....	41

4.3	Eksponering af mennesker .....	43
4.3.1	Dermal eksponering.....	43
4.3.2	Anden eksponering .....	46
4.4	Sundhedsmæssig risikovurdering .....	46
4.4.1	Formaldehyd .....	47
4.4.2	Permethrin .....	48
<b>5.</b>	<b>Miljøvurdering .....</b>	<b>49</b>
5.1	Indledning .....	49
5.2	Miljøegenskaber for de påviste biocider .....	49
5.2.1	Formaldehyd .....	49
5.2.2	Permethrin .....	50
5.2.3	Biocidgasser.....	52
5.3	Eksponering af miljøet.....	52
5.3.1	Eksponering via spildevand.....	53
5.3.2	Eksponering via atmosfæren .....	55
5.3.3	Anden miljøeksponering.....	55
5.4	Miljømæssig risikovurdering.....	56
5.4.1	Miljørisiko ved udledning med spildevand.....	56
5.4.2	Miljørisiko ved emission til atmosfæren .....	58
5.4.3	Andre miljørisici.....	58
<b>6.</b>	<b>Konklusion.....</b>	<b>59</b>
6.1	Kortlægning.....	59
6.2	Analyser og tests .....	60
6.3	Sundhed .....	60
6.4	Miljø .....	61
	<b>Referencer .....</b>	<b>63</b>

# Forord

Projektet ”Kortlægning og sundheds- og miljøvurdering af biocidaktivstoffer i tøj” har haft til formål at kortlægge og vurdere forekomsten af og risikoen ved biocidaktivstoffer i tøj (beklædning) på det danske marked idet vægten har været lagt på biocider, der anvendes med henblik på at beskytte tekstilerne under transporten fra ikke-EU lande.

Projektet er gennemført i perioden juni 2012 – august 2013 i et samarbejde mellem COWI (kortlægning samt sundheds- og miljøvurderinger) og Teknologisk Institut (laboratorieundersøgelser). Fra COWI deltog Jesper Kjølholt (projektleder), Carsten Lassen og Sonja Hagen Mikkelsen og fra Teknologisk Institut Torsten Due Bryld, Eva Jacobsen og Niels Bernth.

Følgegruppen for projektet bestod af Lærke Ambo Nielsen, Dorthe Bjerregaard Lerche, Annette Gondolf, Magnus Løfstedt og Louise Fredsbo Karlsson, alle fra Miljøstyrelsen.



# Konklusion og sammenfatning

Projektets overordnede formål har været at kortlægge og vurdere forekomsten af samt risikoen for forbrugernes sundhed og miljøet ved biocidaktivstoffer i tøj (beklædning) på det danske marked med fokus på de biocider, der anvendes med henblik på at beskytte tekstilerne under transporten fra ikke-EU lande.

Omkring 2/3 af det tøj, der findes på det danske marked, stammer fra ikke-EU lande, og heraf stammer langt størstedelen fra Asien. Tøjet opbevares midlertidigt i oprindelseslandet i transportcontainere og transporteres over lange afstande, hvor der er risiko for angreb fra bl.a. skadedyr og mikroorganismer. Det vides, at biocidmidler har været anvendt til at beskytte tøj mod angreb af mikroorganismer og insekter under oplagring og transport, og derfor kan tøjet, når det sælges på det danske marked, muligvis indeholde rester af biocidaktivstoffer.

Projektet er i løbet af projektperioden udvidet til også at omfatte rester af biocidaktivstoffer, som anvendes til beskyttelse af de væsker, der anvendes under produktionen af tekstilerne. Projektet omfatter herved alle grupper af biocidaktivstoffer i tøj, som ikke har en tilsigtet virkning i forbindelse med tøjets brugsfase.

Projektet har haft følgende hovedelementer: Kortlægning af anvendelse af biocider i tøj, laboratorieundersøgelser (kemiske analyser og migrations- og vasketest) samt sundheds- og miljømæssig risikovurdering.

## Kortlægning

Projektets kortlægningsdel har omfattet tre kategorier af biocidmidler:

- Biocidmidler, der anvendes til at beskytte tøj mod angreb af svampe og andre mikroorganismer under oplagring og transport;
- Biocidgasser, der anvendes til at beskytte tøjet mod angreb af insekter under oplagring og transport;
- Biocidmidler, der anvendes til at forhindre vækst af mikroorganismer i væsker, der anvendes under fremstillingen af tøjet.

Der har i projektet været rettet henvendelse til store internationale producenter af biocidmidler, som opererer på det globale marked, og der er lavet søgninger på virksomhedernes hjemmesider. Der er ingen af virksomhederne, der sælger biocidmidler, som specifikt markedsfører midler til beskyttelse af tekstiler mod angreb af mikroorganismer under transport og oplagring. De store danske importører af tøj stiller i følge de tilgængelige oplysninger alle krav til forekomsten af visse biocider i tøjet. Andre biocider kan forekomme i tøjet, men virksomhederne har ikke kendskab til, at man aktivt anvender biocider til at beskytte tøj mod angreb af mikroorganismer. Angreb forhindres typisk ved at holde tøjet tørt.

Der er således ikke fundet sikre oplysninger om, at biocider faktisk anvendes til dette formål. På basis af oplysninger fra litteraturen og oplysninger om biocider, som markedsføres mere generelt til kontrol af mikroorganismer, er der udarbejdet en bruttoliste over stoffer, som eventuelt vil kunne forekomme i tøj.

Gasning af containere er almindeligt anvendt til at forhindre angreb af skadevoldende insekter. Containere, som transporterer træ fra tropiske områder, gasses således rutinemæssigt, og det er også meget almindeligt at de tomme containere gasses for at forhindre forekomst af insekter, der kan volde skade på den nye last, som eksempelvis kan være tøj. I følge de tilgængelige oplysninger er det meget sjældent, at containere gasses efter, at de er fyldt med tøj. Containere, der ankommer til Danmark og hvor det vurderes, at der er risiko for, at der er gasser i koncentrationer over Arbejdstilsynets grænseværdi, testes for forekomst af giftige stoffer i luften. De oftest forekommende gasser er methylbromid, sulfuryldifluorid og fosphin, som findes i koncentrationer over Arbejdstilsynets grænseværdier i 1-3% af tøjcontainerne. I de containere, hvor grænseværdien overskrides, er den typisk kun lidt over grænseværdien.

På basis af oplysninger fra producenter af biocider er der udarbejdet en liste over biocidmidler, som anvendes til beskyttelse af de væsker, der bruges i forbindelse med fremstilling af tekstiler. Disse biocidmidler er typisk de samme, som anvendes til beskyttelse af andre tekniske væsker i beholdere ("in-can preservatives"). Det er helt almindeligt, at væsker indeholder biocidmidler, men mere usikkert i hvilken grad de færdige tekstiler vil indeholde rester af disse.

### **Laboratorieundersøgelser**

Med udgangspunkt i den gennemførte kortlægning er der udarbejdet et program for kemiske analyser og test af tøjprøver, der kunne gennemføres inden for projektets rammer. Det blev vurderet, at der var størst sandsynlighed for, at biocidmidler var anvendt i forbindelse med tøj fremstillet af naturmaterialer, primært bomuld, men også uld og silke. Da den største risiko for eksponering af forbrugere for biocider i tøj blev vurderet at være ved hudkontakt med tøjet, blev der ved udvælgelsen af prøver til analyser og test lagt vægt på produkter, der bæres kropsnært, så som undertøj, skjorter, t-shirts, bukser, nattøj og tørklæder. Ved de indledende kemiske analyser blev der analyseret bredt (screenet) for en lang række potentielt relevante stoffer.

Der er analyseret i alt 34 tøjprøver, hvoraf de fleste var tøj fremstillet af bomuld, men også prøver fremstillet af uld og silke indgik. I tilfælde af positive fund blev prøverne testet for afgivelse af biocid til hud (migrationstest med kunstig sved) og afgivelse ved tøjvask (udledning med spildevand).

Der blev kun påvist to biocidaktivstoffer ved de kemiske analyser, formaldehyd (baktericid) og permethrin (insekticid). Formaldehyd blev påvist i 7 prøver i ret lave koncentrationer (3-23 mg/kg tøj), mens permethrin kun blev påvist i 2 prøver i koncentrationer på 367-407 mg/kg. I de to prøver med permethrin blev der også påvist formaldehyd. Formaldehyd blev påvist i prøver fremstillet af såvel bomuld som uld og silke, mens permethrin kun blev påvist i uldtøj.

Ved migrationstest med kunstig sved blev der fundet mængder af formaldehyd i sveden på 0,2-1,42 mg/kg og af permethrin på 1,94 mg/kg. Ved vasketestene blev gennemgående mere end 50 % af formaldehyden udvasket (en enkelt prøve dog kun 9%), mens udvaskningsgraden for permethrin var 30 % (111 mg/kg). Det var forventet, at udvaskningsgraden for formaldehyd ville være højere.

### **Sundhedsmæssig vurdering**

Den væsentlige eksponering af mennesker fra biocider i tøj i brugsfasen er eksponering via huden. Det er i forbindelse med den konkrete vurdering i dette projekt antaget at inhalation og indtagelse via munden har begrænset relevans og der er derfor ikke taget højde for disse eksponeringsveje.

Eksponeringen for biocider ved kontakt med huden er vurderet for de to påviste aktivstoffer, hhv. formaldehyd og permethrin, med udgangspunkt i de målte koncentrationer i tøj til henholdsvis voksne og børn og den målte eller beregnede koncentration i kunstig sved.



På baggrund af de fundne koncentrationer i tøjet og migrationen til sved blev den daglige eksterne dermale dosis formaldehyd forbundet med brug af tøjet i 24 timer beregnet til maksimalt 0,035 mg/kg lgv/dag for en herreskjorte og 0,0057 mg/kg lgv/dag for en barneundertrøje. For permethrin blev den daglige eksterne dermale dosis forbundet med brug af en barneundertrøje i 24 timer beregnet til maksimalt 0,14 mg/kg lgv/dag.

Den maksimale koncentration af formaldehyd i sved blev beregnet til 1,42 mg/kg (1,42 ppm), hvilket var mere end en faktor 20 under den estimerede grænse for elicitering af hudallergi på 30 ppm (0,0030%) og mere end 100 gange mindre end grænsen for sensibilisering. Risikoen for lokale effekter anses derfor for meget lille.

Den inhalative eksponering er desuden beregnet ud fra en worst case betragtning. Denne beregning giver heller ikke anledning til bekymring for sundhedsmæssige effekter.

For permethrin blev DNEL beregnet til 0,14 mg/kg lgv/dag på baggrund af en NOAEL-værdi på 5 mg/kg lgv/dag fastsat i en oral test med hunde, hvor der sås skader på binyrerne. Risikokarakteriseringsratioen blev således 0,25 uden korrektion for dermalt optag og 0,014 ved korrektion for dermal absorption og antagelse af 100% optagelse efter oral administration. Dermed antages hverken indholdet af formaldehyd eller indholdet af permethrin målt i tøjet alene at udgøre en risiko for børn og voksne.

### **Miljømæssig vurdering**

Den væsentligste potentielle miljøeksponering fra biocider i tøj i brugsfasen vurderes at være gennem udledning med spildevand fra tøjvask. Eksponering og miljørisiko fra afgivelse af biocider ved almindelig tøjvask er vurderet for de to påviste aktivstoffer, formaldehyd og permethrin, med udgangspunkt dels i påviste koncentrationer og frekvens af forekomst i de undersøgte prøver, dels ud fra modelscenarier for spildevandsudledning og endelig ud fra effektdata for stofferne, primært hidrørende fra nyere risikovurderinger for stoffer og produkter foretaget under EU's vurderingsprogram for biocider.

For formaldehyd blev der for et scenarie, hvor 20 % af tøjet indeholdt formaldehyd (fundprocenten ved de kemiske analyser), fundet en risikokvotient på 0,29, altså mindre end 1, hvilket indikerer en acceptabelt lille risiko for miljøeffekter af formaldehyd i tøj ved udvaskning og følgende udledning til vandmiljøet med rensed spildevand. En risikokvotient = 1 opnås, hvis 68 % af alt vasket tøj indeholder formaldehyd, hvilket anses for urealistisk højt. Der forventes heller ingen effekter af stoffet ved eventuel udbringning af slam på landbrugsjord.

Hvad angår permethrin har dette stof en meget høj giftighed over for insekter og krebsdyr i vandmiljøet, hvilket giver sig udslag i en meget lav tærskelværdi for risiko for effekter (PNEC). Der er i et forholdsvis realistisk scenarie for udledning af permethrin med rensed spildevand fra renseanlæg beregnet en risikokvotient på ca. 14 ved kanten af en blandingszone uden for hvilken risikokvotienten bør være lavere end 1. Der kan derfor på det foreliggende grundlag ikke udelukkes at være en risiko for miljøpåvirkning ved udvaskning af permethrin fra tøj. Dette er også konklusionen i EU's risikovurdering af permethrin anvendt som biocid til imprægnering af tekstiler. Europæiske monitoringsdata fra det internationale vandkontor, INERIS, viser, at der forekommer koncentrationer af permethrin i denne størrelsesorden i europæiske vandløb.

Eksponering af landjordmiljøer for permethrin gennem udbringning af spildevandsslam på jord vurderes ikke at indebære uacceptabel risiko for jordmiljøet.

Indvirkning på atmosfærens ozonlag eller drivhuseffekt af de biocidgasser, der benyttes til gasning af containere (f.eks. methylbromid), vurderes at være marginal.

# Summary and Conclusion

The overall objectives of this study have been to survey the use and occurrence of biocidal active substances applied to protect textiles (clothing) against pests and microbial degradation during transport from manufacturer to consumer and to assess the possible risks to consumers and the environment from such use, focusing on clothes imported from countries outside the EU.

About two thirds of the clothes on the Danish market originate from countries outside the EU, in particular from Asia. The clothes are stored temporarily in transport containers in the countries of origin and are afterwards transported over long distances before reaching the consumer in Denmark. It is known that biocidal products have been used in these situations to protect the clothes against deterioration by microorganisms or pests and, therefore, there is a risk that residues of the active substances can still be present in the clothes when reaching the consumer.

During the project period the scope of the study was expanded to also include residues of biocides used for protection of the fabric during the production process i.e. in reality all relevant types of biocides with the exception of those having a designed biocidal function in the use phase of the clothes.

The study encompassed following main components: Survey of the use of biocides in clothes, chemical analyses and laboratory tests (migration and wash tests), consumer health risk assessment and environmental risk assessment.

## Survey

The survey component of the study encompassed three categories of biocidal products:

- Biocidal products intended for protection of clothes against attack by microorganisms during transportation and storage;
- Biocidal gases used for disinfection/protection of the clothes against insect attacks during transportation and storage;
- Biocidal products used to prevent microbial growth in the liquids used in the production of the clothes.

As part of the study direct enquiries have been made to a number of large international manufacturers of biocidal products and their web-sites have been consulted. In their marketing, none of the manufacturers specifically mention use of biocides for protection against microorganisms or insects during transport and storage of clothes. The dominant Danish importers of clothes all have policies restricting or banning the use and occurrence of certain biocides in the clothes they import. Other biocides may occur but the companies state that they have no information on active use of biocides for preservation of clothes. Typically the clothes are protected mainly by keeping them dry. Thus, no verifiable information on the actual use of biocides to this purpose has been identified. Based on literature information on antimicrobial biocides that possibly could be used in this context a gross list of candidate active substances has been produced. Similarly, a list has been elaborated of biocides possibly used as “in-can-preserved” to protect liquids used in the production of clothes, of which residues may be present in the clothes even when they reach the consumer.

Disinfection of transport containers by use of biocidal gases to protect the contents against insect pests is widespread. Thus, containers used to transport wood from tropical areas are routinely disinfected and it is also common to treat empty containers to avoid occurrence of insects that could pose a problem to the next cargo to be transported, e.g. clothes. Gases are rarely used to treat gas containers full of clothes. Containers arriving to Denmark and being suspected of possibly having a content of residues of toxic gases are tested prior to being opened. The most frequently used gases are methyl bromide, sulfuryl difluoride and phosphine. These gases occur in concentrations above the Danish threshold limits in 1-3 % of the containers, however typically only exceeding the limits slightly.

### **Laboratory investigations**

Based on the outcome of the survey a programme for chemical analysis and testing of clothes samples was established, which would be possible to conduct within the framework of the study. It was assessed that biocidal products were most likely to have been applied to clothes made of natural fibres such as cotton (primarily), wool or silk. As the highest risk of exposure of consumers to biocides in clothes was considered to be through skin contact, it was prioritized in the selection of samples to be investigated to focus on products with direct skin contact during use i.e. underwear, shirts, t-shirts, trousers, pyjamas and scarves. Initially, the samples were screened by GC-MS for a wide range of substances to identify possible residues of relevant chemicals.

A total of 34 samples were analysed chemically of which the majority were made of cotton, but also samples made of wool and silk were included. In case of positive identifications of biocides, the samples were tested for biocide migration to artificial sweat and to release to wash water during textile washing.

Only two biocidal active substances were identified in the samples, namely formaldehyde (bactericide) and permethrin (insecticide). Formaldehyde was found in 7 samples at rather low concentrations (3-23 mg/kg clothes) while permethrin was only detected in 2 samples, however at concentrations of 367-407 mg/kg clothes. Both samples containing permethrin also contained formaldehyde. Formaldehyde was detected in all types of materials (cotton, wool and silk) while permethrin was only detected in clothes made of wool.

In the migration tests formaldehyde occurred in the artificial sweat in amounts corresponding to 0.2-1.42 mg/kg and of permethrin corresponding to 1.94 mg/kg. In the wash tests the release of formaldehyde was generally higher than 50 % (however, in one sample only 9 %) while the release of permethrin (only one test) was 30 % (111 mg/kg). It was expected that the release of formaldehyde during textile washing would be higher.

### **Consumer risk assessment**

Dermal contact is the most significant exposure route of humans from biocide-containing clothes in the use phase. In relation to the actual assessment of exposure and risk in this project it is assumed that inhalation and oral ingestion have limited relevance and these exposure routes are not specifically addressed or accounted for in the laboratory analyses.

Exposure to biocides by skin contact is assessed for the two active ingredients, formaldehyde and permethrin, based on the measured concentrations in clothing for adults and children, and the measured or calculated concentration in artificial sweat.

Based on the measured concentrations in the clothes and the migration to sweat, the daily external dermal dose of formaldehyde associated with the use of clothes for 24 hours was calculated to a maximum of 0.035 mg/kg bw/day for a men's shirt and 0.0057 mg/kg bw/day for a child's undershirt. For permethrin, the daily external dermal dose associated with the use of a child's undershirt for 24 hours, was calculated to a maximum of 0.14 mg/kg bw/day.

The maximum concentration of formaldehyde in the sweat was calculated to be 1.42 mg/kg (1.42 ppm), which was more than a factor of 20 below the estimated threshold for elicitation of skin allergies of 30 ppm (0.0030%) and more than 100 times smaller than the threshold for sensitisation. The risk of local effects is therefore considered to be insignificant.

Additionally, the worst-case inhalatory exposure has been calculated. The result does not raise concern regarding risk of health effects.

For permethrin the DNEL was calculated at 0.14 mg/kg bw/day based on a NOAEL of 5 mg/kg bw/day established in an oral test with dogs where damage to the adrenal glands was observed. The risk characterisation ratio was thus 0.25 without correction for dermal absorption and 0.014 with correction and assuming 100 % uptake following oral administration. This indicates that neither the content of formaldehyde nor the content of permethrin measured in the clothes, alone would pose a risk to children and adults.

### **Environmental risk assessment**

Release to surface water of treated sewage including wastewater from textile washing in private homes is assessed to be the main pathway of potential environmental exposure to biocides used in clothes. The environmental risk from this exposure pathway was assessed for the two biocidal active substances identified by the chemical analyses, formaldehyde and permethrin, using partly the measured concentrations and frequencies of occurrence, and partly model release scenarios and environmental hazard profiles of the two substances, the latter primarily extracted from risk assessment reports carried out under the EU evaluation programme for biocides.

Regarding formaldehyde, a scenario where 20 % of all clothes were assumed to contain formaldehyde (as in the investigated samples) at the median of the measured concentrations resulted in a risk quotient (PEC/PNEC ratio) of 0.29, i.e. less than 1, which indicates an acceptably low risk of impacts from formaldehyde in clothes released to wastewater during textile washing. A risk quotient = 1 will be obtained if 68 % of all clothes contain formaldehyde, which is not considered realistic. No impacts from application of formaldehyde-containing sewage sludge to soil are expected.

Permethrin is found to be highly toxic to aquatic organisms, in particular to insects and crustaceans, which results in a very low predicted no-effect level (PNEC) of this substance. In a not very conservative scenario for permethrin released to urban sewage during textile wash, a risk quotient of approx. 14 was estimated at the border of a mixing zone outside which the risk quotient should be less than 1. Therefore, at the present level of information, a risk of impact in the aquatic environment related to the use of permethrin in clothes cannot be excluded.

This is in line with the conclusion in the EU risk assessment of permethrin used as biocide (insecticide) to preserve various textiles (e.g. carpets), and monitoring data collected by the International Office of Water, INERIS, also show that permethrin concentrations of the same order of magnitude occur in European rivers and streams. The application of sewage sludge containing permethrin released during wash of textiles is assessed not to pose any unacceptable risk of impact on organisms in the soil environment.

The impact of gaseous biocidal active substances used for disinfection of transport containers (e.g. methyl bromide) on the tropospheric ozone layer or on global warming (greenhouse effect) is assessed to be marginal.

# 1. Baggrund og introduktion

## 1.1 Projektets formål

Omkring 2/3 af det tøj, der findes på det danske marked, stammer fra ikke-EU lande, og heraf stammer langt størstedelen fra Østen. Tøjet opbevares eventuelt en periode i oprindelseslandet i transportcontainere og transporteres over lange afstande, hvor der er risiko for angreb fra bl.a. skadedyr og mikroorganismer. Der er fra litteraturen kendskab til, at biocidmidler har været anvendt til at beskytte tøj mod angreb af mikroorganismer (primært svampe) og insekter under oplagring og transport, og tøjet vil derfor, når det sælges på det danske marked, muligvis kunne indeholde rester af biocidaktivstoffer.

Nærværende projekt har som udgangspunkt primært fokuseret på biocidaktivstoffer, der anvendes med henblik på at beskytte tekstilerne under oplagring og transport fra ikke-EU lande. Projektet er i løbet af projektperioden udvidet til også at omfatte rester af biocidaktivstoffer, som anvendes til beskyttelse af de væsker, der anvendes under produktionen af tekstilerne. Projektet omfatter herved alle grupper af biocidaktivstoffer i tøj, som ikke har en tilsigtet virkning i forbindelse med tøjets brugsfase.

Biocidmidler inddeles i henhold til biociddirektivet i 23 forskellige produkttyper (PT), herunder desinfektionsmidler, konserveringsmidler og beskyttelsesmidler (bl.a. træbeskyttelsesmidler og slimicider), skadedyrsbekæmpelsesmidler (bl.a. rottmidler, insektmidler) og antifoulingmidler (bundmaling). De tre produkttyper, som dette projekt vedrører, er:

- PT 6: Konserveringsmidler til anvendelse i beholdere.
- PT 9: Beskyttelsesmidler til fibermaterialer, læder, gummi og polymeriserede materialer.
- PT 18: Insekticider, acaricider og produkter til bekæmpelse af andre leddyr.

Projektets formål er:

- at etablere et overblik over hvilke biocidaktivstoffer, der anvendes til at beskytte tøj under oplagring og transport fra ikke-EU lande,
- at etablere et overblik over hvilke biocidaktivstoffer, der anvendes til beskyttelse af væsker, der anvendes under produktionen af tekstilerne,
- at måle omfanget af rester af disse stoffer i tøj på det danske marked, og at vurdere om det eventuelt fundne indhold af disse stoffer i tøj kan udgøre en sundheds- og/eller miljømæssig risiko.

## 1.2 Regulering af biocider

Biocidmidler skal godkendes, førend de må bruges til behandling af tekstiler inden for EU. Aktivstofferne i biocidmidlerne (som betegnes biocidaktivstoffer) skal i henhold til biociddirektivet<sup>1</sup> vurderes af EU-medlemslandene i fællesskab, og biocidmidlerne skal godkendes af det enkelte EU-medlemsland. I Danmark godkender Miljøstyrelsen biocidmidler.

I forbindelse med udarbejdelsen af biociddirektivet blev der opstillet en liste over eksisterende biocidaktivstoffer i EU. Listen fremgår af Bilag I til Kommissionens forordning (EF) nr. 1451/2007.

---

<sup>1</sup> Europa-parlamentets og Rådets Direktiv 98/8/EF af 16. februar 1998 om markedsføring af biocidholdige produkter

Desuden blev der opstillet en liste over biocidaktivstoffer i biocidmidler, der skal vurderes som led i EU's 10-årige arbejdsprogram for undersøgelse af aktivstoffer i biocidholdige produkter. Hvert af stofferne vurderes i forhold til anvendelse inden for en række angivne produkttyper. Listen fremgår af Bilag II til Kommissionens forordning (EF) nr. 1451/2007. Biocidmidler, der indeholder biocidaktivstoffer, som ikke gennemgås i undersøgelsesprogrammet, skal i følge biociddirektivet være trukket tilbage fra markedet senest den 1. september 2006. De er således ikke længere lovlige at anvende.

Biocidaktivstoffer vil for de vurderede kombinationer af biocidaktivstoffer/produkttyper enten optages på listerne over godkendte biocidaktivstoffer (Bilag I, IA til biociddirektivet) eller optages på en liste over stoffer, som ikke må anvendes til de pågældende formål. EU's liste over forbudte biocidaktivstoffer "*Existing active substances for which a decision of non-inclusion into Annex I or Ia of Directive 98/8/EC has been adopted*" indeholder således stoffer, som ikke må anvendes som aktivstoffer i biocidmidler. For nogle aktivstoffer er beslutningen om, at de ikke må anvendes, afgrænset til nogle bestemte produkttyper.

Indtil EU har vurderet alle biocidaktivstoffer, vil en del biocidmidler ikke være omfattet af godkendelsespligten. Det afhænger af, om aktivstoffet i biocidmidlet er godkendt, afvist eller under vurdering. I overgangsperioden vil nogle biocidmidler også fortsat være omfattet af de gamle danske godkendelsesregler.

Biocidmidler, der anvendes til beskyttelse af tekstiler uden for EU, og hvis aktivstoffer kan være indeholdt i artikler, der eksporteres til EU, har hidtil ikke været omfattet af gældende begrænsninger efter biociddirektivet og de danske biocidregler. Det betyder, at importerede tekstiler hidtil har kunnet indeholde biocidaktivstoffer, som ikke må bruges ved fremstilling, oplagring og transport af tekstiler i EU. Enkelte biocidaktivstoffer er dog omfattet af mere generelle begrænsninger under REACH Forordningen eller anden lovgivning, som også omfatter tilstedeværelsen af stofferne i de færdige artikler. Dette gælder eksempelvis pentachlorphenol (PCP) og dimethylfumarat (DMF).

Med biocidforordningen<sup>2</sup>, der afløser biociddirektivet, og træder i kraft i hele EU fra september 2013, vil biocidbehandlede tekstiler blive betragtet som biocidbehandlede artikler, som er omfattet af forordningen. Det betyder, at tekstilerne kun må indeholde biocidaktivstoffer, som er godkendt i EU.

Biocidforordningen finder dog ikke anvendelse på behandlede artikler, hvor den eneste behandling, der har fundet sted, er fumigering (gasning) eller desinficering af lokaliteter eller containere, der anvendes til opbevaring eller transport, og hvor der ikke forventes at være restkoncentrationer efter en sådan behandling.

---

<sup>2</sup> Europa-parlamentets og Rådets Forordning (EU) nr. 528/2012 af 22. maj 2012 om tilgængeliggørelse på markedet og anvendelse af biocidholdige produkter.

# 2. Kortlægning

## 2.1 Kortlægning af biocidaktivstoffer anvendt ved oplagring og transport af tøj

### 2.1.1 Tidligere kortlægninger af kemiske stoffer i tøj

I en tidligere undersøgelse af kemiske stoffer i tekstilprodukter (Larsen *et al.*, 2000) testede man 11 tekstilprodukter for forekomsten af følgende biocidaktivstoffer (CAS numre er tilføjet her, da de for mange af stofferne ikke er angivet i rapporten):

- Naphthalen (CAS nr. 91-20-3)
- o-, m- og p-chlorphenol (CAS nr. 95-57-8, 108-43-0, 106-48-9)
- 2,4-Dichlorphenol (CAS nr. 120-83-2)
- 2,4,6-Trichlorphenol (CAS nr. 88-06-2)
- Tetrachlorphenoler (CAS nr. 4901-51-3, 58-90-2, 935-95-5, 25167-83-3)
- Pentachlorphenol (PCP) (CAS nr. 87-86-5)

Af disse blev kun naphthalen og o-chlorphenol fundet i tøj.

Naphthalen blev fundet i 2 tekstilprøver i koncentrationer på henh. 0,9 og 1 mg/kg tekstilprøve. De to tekstiler, hvori naphthalen blev fundet, bestod af polyester eller polyester/bomuld og det tyder ifølge forfatterne på, at naphthalen her er brugt som hjælpestof ved farvning (carrier) og ikke som biocidaktivstof. En anden mulighed er ifølge forfatterne af rapporten, at den fundne naphthalen stammer fra naphtholfarvestoffer, fra olier eller skumdæmpende midler brugt ved farvning.

o-Chlorphenol blev fundet i 4 tekstilprøver af uld og bomuld i koncentrationer på 3,6-3,9 mg/kg tekstilprøve. Tekstilprøverne var importerede, men oprindelseslandet er ikke kendt.

Poulsen *et al.* (2011) har som led i Miljøstyrelsens kortlægninger af kemiske stoffer i forbrugerprodukter gennemgået litteraturen om, hvilke kemiske stoffer der er fundet i tekstiler. Under "antimugmidler" er der i listerne over fundne kemikalier kun anført dimethylfumarat (DMF). Tidligere har dimethylfumarat (DMF) været almindelig anvendt som antimugmiddel, men det har siden 2009 i henhold til bekendtgørelse om forbud mod import og salg af varer, der indeholder dimethylfumarat (DMF) (BEK nr. 325 af 28/04/2009), været forbudt at importere og sælge tekstiler, der indeholder DMF i koncentrationer over 0,1 mg/kg.

Der er på trods af forbuddet fundet enkelte eksempler på cowboybukser med DMF solgt i Sverige i 2009 (refereret i Poulsen *et al.*, 2011). Århus Universitet har for Miljøstyrelsen i 2010 kontrolleret indholdet af DMF i 302 stykker fodtøj udtaget på det danske marked (Krongaard *et al.*, 2011). Kun ét ud af de 302 kontrollerede stykker fodtøj indeholdt DMF i koncentrationer over den tilladte grænseværdi på 0,1 mg/kg. Prøven indeholdt 0,10-0,17 mg DMF per kg.

### 2.1.2 Branchens vejledning om kemiske stoffer i tekstiler

En ny vejledning om kemiske stoffer i tekstiler til virksomheder i tekstilbranchen, udgivet i et samarbejde mellem Dansk Erhverv, Dansk Detail, Danmarks Sportshandler Forening og Dansk Mode & Textil indeholder en række oplysninger i relation til brugen af biocidaktivstoffer i tekstiler (Dansk Erhverv, 2011).

Vejledningen angiver, at de mest almindeligt anvendte kemikalier til gasning af containere er:

- Methylbromid (CAS nr. 74-83-9);
- Phosphin (CAS nr. 7803-51-2);
- Hydrogencyanid (CAS nr. 74-90-8);
- Formaldehyd (CAS nr. 50-00-0);
- Svovl sulfid [der er formentlig tale om sulfonyldifluorid, CAS nr. 2699-79-8];
- Carbonyl sulfid (CAS nr. 463-58-1).

I følge vejledningen anvendes chlorphenoler som biocidaktivstoffer i produktionen af tekstiler. De kan anvendes til behandling af naturfibre og læder imod mug og råd. Desuden kan chlorphenoler forekomme som konserveringsmiddel i andre hjælpeprodukter anvendt i produktionsprocessen. Tekstiler må ikke indeholde pentachlorphenol (PCP), som er omfattet af Bilag XVII til REACH med en grænseværdi på 5 mg/kg. Vejledningen angiver samtidig, at tekstiler ikke må indeholde tetrachlorphenol, dets salte og forbindelser (angivet som CAS nr. 25167-83-3, 935-95-5). Der er dog ikke generelt noget forbud mod artikler indeholdende tetrachlorphenol, men stoffet indgår i mange virksomheders negativlister og negativlister i relation til flere miljømærker.

Det er i dag forbudt at markedsføre artikler, der indeholder DMF over grænseværdien, men ifølge vejledningen er stoffet tidligere blevet brugt til at beskytte f.eks. sko mod mug under transport. DMF kan forekomme i små poser, men kan også sprayes på, så man ikke umiddelbart kan se, at produktet er behandlet. Stoffet afgiver dampe, som trænger ind i og imprægnerer tekstilerne, som derved bliver beskyttet mod svampeangreb.

Formaldehyd angives i vejledningen at være til stede i tekstiler i små mængder. Dansk lovgivning indeholder ikke forbud mod formaldehyd, men stoffet er anført på negativlister i relation til en række miljømærker: Blomsten, Svanen, Oeko-Tex 100 samt Global Organic Textile Standard.

### **2.1.3 Resultat af kontakt med branchen**

I forbindelse med kortlægningen er der rettet henvendelse til en række virksomheder og organisationer. Der er rettet henvendelse til den danske brancheorganisation Dansk Mode & Textil med henblik på at identificere vigtige importører af tøj fra lande uden for EU. Herudover er der rettet henvendelse til to hovedaktører på markedet, producenten Bestseller og importøren COOP, for få kendskab til anvendelsen af biocidmidler i branchen samt søgt på internettet vedrørende virksomhedernes krav. Der er ligeledes rettet henvendelse til den danske shippingvirksomhed Prime Cargo, som transporter tøj til Danmark, til EWS Scandinavia (Eco Worldwide Services), som udfører gasmålinger på importcontainere for en række større importører af tøj og til Bureau Veritas, som udfører kontrolmålinger af kemiske stoffer i bl.a. tekstiler.

Brancheorganisationen Dansk Mode & Textil mener ikke, at der er biocidaktivstoffer i tøj på det danske marked, og organisationen har ikke kunnet bistå med informationer om brugen af disse i tøj. Brancheorganisationen har anvist, hvem der på nuværende tidspunkt er de største tøjfirmaer i Danmark og hermed formentlig også de største importører af tøj fra lande uden for EU. I tabel 1 er de 11 største angivet med deres placering på top 1000 af virksomheder i Danmark til at illustrere den relative størrelse (baseret på omsætning). Denne placering behøver dog ikke nødvendigvis også at svare til virksomhederne andel af importeret tøj.

Udover nedenstående tøjfirmaer er detailhandels-virksomhederne COOP og Dansk Supermarked også store importører.



**TABEL 1**  
DE 11 STØRSTE IMPORTØRER AF TØJ I DANMARK I 2012.

Firmanavn	Region for hovedkvarter	Top 1000 i DK (virksomhed)
<b>Bestseller</b>	Midtjylland	43
<b>IC Companys</b>	Hovedstaden	124
<b>BTX Group</b>	Midtjylland	167
<b>H&amp;M</b>	Udland (Sverige)	199
<b>Esprit</b>	Udland (Tyskland)	590
<b>Triumph</b>	Udland (Tyskland)	627
<b>Noa Noa</b>	Nordsjælland	741
<b>Bon A' Parte</b>	Midtjylland	767
<b>Mascot</b>	Midtjylland	827
<b>Trevira Neckelmann</b>	Midtjylland	871
<b>Kwintet Kansas</b>	Fyn	997

Kilde: Brancheorganisationen Dansk Mode & Tekstil

Der er desuden en stor gruppe af mindre importører, som også importerer fra lande i Asien. Det har derfor ikke været muligt at få et fuldt overblik over branchen. Den seneste analyse fra Konkurrencestyrelsen af tøjmarkedet er fra 2002, og på daværende tidspunkt vurderedes det som et marked med mange små virksomheder og en meget udbredt konkurrence.

Danmarks største tøjfirma Bestseller importerer store mængder tøj til Danmark fra lande uden for EU. Virksomheden har en kemikaliepolitik (Bestsellers Chemical Restrictions) med forbud mod brug og forekomst af omkring 25 stofgrupper og et testprogram, der skal afsløre om deres leverandører lever op til Bestsellers krav (Bestseller, 2010).

De store importører af tøj stiller i følge de tilgængelige oplysninger alle krav til forekomsten af farlige stoffer i tøjet. Følgende biocidaktivstoffer må ikke forekomme i tøj, som leveres til Bestseller eller H&M (Bestseller, 2010; H&M, 2009):

- Formaldehyd (CAS nr. 50-00-0) - ikke tilladt over 16 mg/kg i tøj og lædervarer til børn under 3 år. For øvrigt tøj er grænseværdien 75 mg/kg, mens den er 150 mg/kg for lædervarer. Formaldehyd kan i øvrigt have andre funktioner i forbindelse med tøjfremstilling end som biocidaktivstof.
- Pentachlorphenol (PCP) (CAS nr. 87-86-5) – ikke tilladt over 0,05 mg/kg
- Tetrachlorphenol (TeCP) (CAS nr. 935-95-5, 58-90-2, 4901-51-3) – ikke tilladt over 0,05 mg/kg
- Orthophenylphenol (OPP, o-phenyl phenol) (CAS nr. 90-43-7) – ikke tilladt over 50 mg/kg i tøj til børn under 3 år og 100 mg/kg i øvrigt tøj.

Disse krav svarer til Oeko-tex® 100 Standardens kriterier (Oeko-Tex, 2012), dog med lidt strengere krav til formaldehyd.

Hertil kommer en liste på mere end 50 plantebeskyttelsesmidler, som samlet inkl. PCP og TeCP ikke må forekomme i en koncentration over detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg.

Kontrol af om kravene overholdes, foretages typisk i afsenderlandene på importørernes anfordring af uafhængige laboratorier, der typisk tilhører store internationale laboratorievirksomheder som f.eks. SGS. Der foretages kun i begrænset omfang test af tekstilerne, når de først er kommet til Danmark.

### **2.1.3.1 Gasning af containere**

EWS Scandinavia foretager gasmåling på importerede containere med tøj for flere store danske virksomheder inden for tøjbranchen og udfører i Danmark i størrelsen 12.000 gasmålinger årligt og dertil relaterede services. På Nordeuropæisk plan er det flere hundrede tusinde målinger årligt.

Gasmålingerne udføres på anfordring fra importørerne. Det er ikke alle containere der testes. Ud fra erfaringer er der opstillet kriterier, der følges, således at kun de containere, hvor det vurderes, at der er risiko for at der er gasser i koncentrationer over grænseværdien, testes.

Gasmålerne finder tre former for kilder til forhøjede koncentrationer i luften i containerne:

1. Primær kontaminering med gas der stammer fra en direkte gasning af containeren. Dette ses stort set aldrig i de containere, som de store tøjfirmaer importerer.
2. Sekundær kontaminering, som stammer fra tøjets produktionskemikalier (som også er andre stoffer end biocidaktivstoffer).
3. Tertiær kontaminering, som er rester af gasser der stammer fra tidligere transporter og hvor kemikalieresterne oftest sidder i containerens træbund. Det er oftest en tertiær forurening, der forekommer i tøjcontainere.

EWS oplyser, at de biocidgasser, som man finder i containere med importeret tøj, primært er følgende stoffer:

- Methylbromid, CH<sub>3</sub>Br (CAS nr. 74-83-9),
- Sulfuryldifluorid, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (CAS nr. 2699-79-8)
- Phosphin, PH<sub>3</sub>, hydrogenphosphid (CAS nr. 7803-51-2).

EWS oplyser, at de finder disse stoffer i omkring 1-3% af de tøjcontainere, de tester, når de ankommer til Danmark. Det er primært methylbromid, som der findes i tøjtransporter, men der er en trend hos producenterne over mod at bruge mere sulfuryl fluorid som substitution for methylbromid. Koncentrationen er typisk kun lidt over grænseværdien i de containere, hvor grænseværdien overskrides.

I følge en svensk vejledning har 15 % af de 8 mio. containere, der årligt håndteres i Rotterdam havn, været gasset for at undgå insekter (TYA, 2009).

Der har tidligere været et stort forbrug af methylbromid som biocidaktivstof i EU, men stoffet er nu omfattet af begrænsninger af anvendelse af ozonlagsnedbrydende stoffer, og derfor er anvendelse af methylbromid med visse undtagelser forbudt i Danmark (BEK nr 243 af 19/04/2002). Ifølge EWS anvendes methylbromid og phosphin dog i vid udstrækning stadig i Asien. Alle større og væsentlige importører af tøj i Danmark har ifølge EWS strenge kemikaliekrav og forbud mod gasning af de containere, som importeres til Danmark.

Udover biocidgasserne ser EWS en forekomst af følgende stoffer i luften i containere med importeret tøj og sko:

- Formaldehyd (CAS nr. 50-00-0);
- Benzen (CAS nr. 71-43-2).

Containere, der testes positive for forekomst af benzen og formaldehyd, udgør 1-3 % af alle containere med tøj og sko. Koncentrationen i disse containere kan i visse tilfælde have koncentrationer på 100-1.000 gange grænseværdien (omtales nærmere i afsnit 2.2). I disse tilfælde vil man typisk gå videre med at teste selve produkterne.

Det er dog et spørgsmål, om benzen har været brugt som biocidaktivstof eller anvendt som opløsningsmiddel ved produktionen. På ovenfor nævnte lister over stoffer, som ikke må forekomme i tøjet fra Bestseller og H&M, er benzen således da også angivet under opløsningsmidler. I følge oplysninger fra branchen kan det forekomme, at nogle producenter dypper deres produkter, særligt sko og lædervarer, i benzen for at beskytte dem mod svampeangreb under transporten, men oplysningerne er ikke verificerede.

Det skal understreges, at der også findes forhøjede værdier af en række kemiske stoffer, som ikke er biocidaktivstoffer. Containere, hvor der er biocidgasser, som overskrider grænseværdierne (se afsnit 2.2), udgør kun en mindre del af de samlede overskridelser. Man ser i særlig grad overskridelser i containere med sko, hvor ca. 40 % af containerne indeholder andre stoffer i koncentrationer over grænseværdierne.

Det er i Danmark Arbejdstilsynet (AT), der håndhæver reglerne om arbejdsmiljø, og AT har udarbejdet en vejledning om tømning af containere gasset med methylbromid (AT, 2007a). Arbejdstilsynets vejledning om tømning af containere gasset med metylbromid angiver, at der er set eksempler på, at containere med indhold af sko, tøfler, puder, madrasser, tasker, fotoalbum og pistacie-nødder er blevet gasset i lande uden for EU. I følge vejledningen skal der før losning af containere foretages en gasmåling, hvis der er mistanke om, at containeren kan være gasset (AT, 2007a). Hvis der medfølger certifikat om gasning af containeren, er den med sikkerhed gasset. I følge vejledningen giver følgende tegn anledning til mistanke om methylbromid-gasning: Containeren er mærket som "farligt gods" eller udluftningsventilerne på containeren er tapet til. Arbejdstilsynets grænseværdier er nærmere omtalt i afsnit 2.2. Der har i de senere år været øget fokus på de arbejdsmiljø-mæssige problemer med gas i containere.

Shippingvirksomheden Prime Cargo oplyser, at der ud over gasning af containerne i forbindelse med lasting med tøj også foregår gasning af containere forud for, at containeren fyldes med tøj. Dette sker inden rederiet skal levere en brugsklar container til en ny kunde for at sikre, at der ikke er skadedyr i containeren fra sidste varetransport, som kan skade de nye vare, som skal ind i containeren. Shippingvirksomheden vurderer, at mellem 10 % og 20 % af alle containere, der ankommer til Danmark, er blevet gasset af rederierne inden de fyldes. Shippingfirmaet får besked hver gang de får en container fra et rederi, som er blevet gasset, således at de har mulighed for at lade den afgasse inden de skal ind og arbejde i dem. Dette gør de ved at lade den stå åben i et stykke tid.

Der vil også kunne ske en frigivelse af gasserne under transport, men containerne er typisk så tætte, at det vil være en begrænset del af den tilsatte gas, som vil slippe ud til omgivelserne under transport.

Det vurderes ikke at være sandsynligt, at man vil finde rester af de biocidgasser, som anvendes i forbindelse med transport, i de færdige produkter i detailhandlen, da de gasser, der anvendes, er meget flygtige og hurtigt afgasser, når produktet pakkes ud.

Hvis der via en kontroltest findes en container med koncentrationer af biocidgasser, der overskrider grænseværdierne i de testprogrammer som tøjimportørerne accepterer, vil man typisk sørge for at containeren og produkterne stilles til afgasning i et par uger. Dette foregår typisk i store lagerhaller.

De stoffer, som optræder på forbudslisterne hos de større importører, og som ikke er omfattet af en generel lovgivning, vil kunne være til stede i tøj fra importører, som ikke har tilsvarende krav.

Der er rettet henvendelse til to virksomheder, som udfører test af tekstiler i forhold til de opstillede krav. Hensigten har været at få et indtryk af, i hvilken grad disse krav ikke overholdes, idet det kan pege på, om det er sandsynligt at stofferne vil forekomme i tekstiler importeret af importører, der ikke stiller disse krav. Virksomhederne har ingen statistik over, hvor ofte kravene ikke overholdes.

I følge en større importør er der generelt ikke problemer med, at kravene ikke overholdes. Kontrollen udføres dog primært ude i afsenderlandene.

Ud over disse biocidaktivstoffer vil der i princippet hos alle importører kunne forekomme stoffer som ikke er på virksomhedernes negativlister, da der ikke foretages kontrol for dette. Der er generelt ikke krav om, at der slet ikke må bruges biocidaktivstoffer. Der er ikke fundet oplysninger om, hvilke stoffer producenterne bruger som alternativer til stofferne på negativlisten.

## **2.2 Anden information om brug af biocidmidler ved transport**

Det har ved søgning på biocidproducenter og leverandørers hjemmesider været vanskeligt at finde information om biocidaktivstoffer eller biocidmidler, hvor det specifikt angives, at disse kan anvendes til at beskytte tekstiler og læder under transport.

2-phenylphenol (o-phenylphenol, CAS nr. 90-43-7) forhandles under navnet Preventol® O af Lanxess til at forhindre vækst af mikroorganismer ved opbevaring og transport af huder og læder (Lanxess, 2012).

Den internationale leverandør af biocidmidler, THOR Chemicals, er blevet kontaktet og har oplyst, at en række biocidmidler, som generelt anvendes til bekæmpelse af mikroorganismer, også kan benyttes til at beskytte tekstiler mod mikroorganismer i forbindelse med transport. De modtagne datablade angiver dog ikke, at midlerne anvendes til tekstiler i forbindelse med transport, men snarere at de bruges til beskyttelse af tekstilerne under brug. Et af midlerne anvendes mere bredt til beskyttelse mod mikroorganismer: ACTICIDE® TC 10, som indeholder octylisothiazolinone (26530-20-1);

Arch Lonza, som ligeledes er en stor international leverandør af biocidmidler med kontorer mange steder i Asien er blevet kontaktet, men har ikke kunnet oplyse om biocidmidler, der specifikt anvendes i forbindelse med oplagring og transport.

Blomstens miljøkriterier for tekstilprodukter forholder sig direkte til biocidaktivstoffer, som anvendes i forbindelse med transport. Kriterierne indeholder et krav om at chlorphenoler (deres salte og estere), PCB and organotin-forbindelser ikke må anvendes i forbindelse med transport og oplagring af produkter og halvfabrikata (EC, 2009). Der er ikke fundet noget baggrundsdokument, der nærmere beskriver baggrunden for dette krav.

En artikel fra Satra Technology (Satra, 2012), med centre i UK, USA og Kina giver anvisninger på, hvorledes man undgår mikrobiel vækst på tekstiler og læder under oplagring og transport. Blandt rådene angives det at sørge for passende biocidaktivstoffer er blevet anvendt ved fremstillingen af råmaterialerne (specifikke kemiske stoffer nævnes ikke). Brug af udtøringsmidler under transporten kan være med til at begrænse væksten af mikroorganismer, men det er i følge artiklen ikke tilstrækkeligt. Det anbefales derfor at anvende små pakker, som frigiver chlor under transporten til at beskytte mod vækst af mikroorganismer (specifikke stoffer nævnes ikke). Ingen af de kontaktede i branchen har haft kendskab til forekomsten af sådanne pakker, der skulle afgive chlor. DMF blev i et vist omfang anvendt i små pakker, men dette afgiver ikke chlor.

## Arbejdstilsynets grænseværdier

Arbejdstilsynet har opstillet grænseværdier, som skal overholdes i forbindelse med tømning af containere. Følgende grænseværdier er opstillet for biocidgasser og andre stoffer, der vil kunne anvendes som biocidaktivstoffer (AT, 2007b).

- Methylbromid, CH<sub>3</sub>Br: 20 mg/m<sup>3</sup>
- Formaldehyd: 0,4 mg/m<sup>3</sup>
- Benzen: 1,6 mg/m<sup>3</sup>
- Sulfuryldifluorid, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: 20 mg/m<sup>3</sup>
- Fosphin, PH<sub>3</sub>: 0,15 mg/m<sup>3</sup>

### 2.3 Brugen af biocidaktivstoffer i hele tekstilets livscyklus

Anvendelse af biocidaktivstoffer i de forskellige livscyklusfaser for tekstiler er beskrevet i et emissionsscenariedokument for biocidaktivstoffer i tekstiler, som er udarbejdet i forbindelse med udviklingen af biociddirektivet (Tissier *et al.*, 2001).

Brug af biocidaktivstoffer i forskellige former kan finde sted på forskellige trin i tøjets livscyklus:

- Ved produktion og behandling af fibre:
  - Biocidaktivstoffer i væsker anvendt under behandlingen af bomuld eller uld;
  - Biocidaktivstoffer, som indbygges i tekstilfibre (bl.a. beskrevet i Rastogi *et al.*, 2003);
- Ved produktion af tekstiler i form af biocidaktivstoffer i væsker anvendt bl.a. i tilknytning til forbehandling (f.eks. fjernelse af kemikalier anvendt ved spinning af fibre) samt farvning og/eller trykning;
- Ved kemisk færdigbehandling af tekstilerne, herunder:
  - Biocidmidler, som tilsættes for at forhindre lugt forårsaget af mikroorganismer i eksempelvis sportstøj (bl.a. beskrevet i Rastogi *et al.*, 2003).
  - Biocidmidler, som tilsættes for at forhindre forekomst af mider i eksempelvis sengetøj (bl.a. beskrevet i Lassen *et al.*, 1999);
  - Biocidmidler, som tilsættes for at forhindre vækst af svampe og andre mikroorganismer i tekstiler som anvendes udendørs (bl.a. beskrevet i Lassen *et al.*, 1999);
- Ved opbevaring og transport af fibre (f.eks. baller af bomuld eller uld), metervarer eller færdigt tøj herunder:
  - Biocidmidler til at begrænse insekter, som kan angribe fibre;
  - Biocidmidler til at begrænse svamp og andre mikroorganismer.
- Ved efterbehandling af tekstiler i brug, for at vedligeholde de beskyttende egenskaber.

#### 2.3.1.1 Tekstilproduktionen

De biocidaktivstoffer, som i emissionsscenariedokumentet (Tissier *et al.*, 2001) angives at blive anvendt ved produktion af tekstiler, er (der angives ikke CAS numre i dokumentet):

- Pyrethroider;
- Pyrimidinderivater (f.eks. chlorphenylid, permetrin eller ammoniumfluorosilikat);
- Thiazolderivater og chlorerede hydroxyphenylethere;
- Organokobberforbindelser såsom kobbernaphthalen og kobber hydroxydiphenylethere.

Det har ikke været muligt at identificere biocidmidler, som specifikt markedsføres til anvendelse til væsker anvendt i tekstilproduktion, men patentlitteratur nævner for de samme stoffer ofte denne anvendelse sammen med andre anvendelser i vandige medier. I kortlægningen af biocidmidler i Danmark (Lassen *et al.*, 1999) var biocidmidler til konservering af væsker til tekstilproduktion ført sammen med en række andre anvendelser under produkttype 6, "konserveringsmidler til anvendelse i beholdere", men i princippet vil alle de anførte stoffer kunne anvendes i væsker til tekstilproduktion.

De anførte stoffer var:

- Formaldehyd (CAS nr. 50-00-0);
- 1,3-propanediol, 2-bromo-2-nitro- (Bronopol, BNPD) (CAS nr. 52-51-7);
- Benzoic acid, sodium salt (natriumbenzoat) (CAS nr. 532-32-1);
- 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on (BIT) (CAS nr. 2634-33-5);
- 2-Bethyl-3(2H)-isothiazolon (MIT) (CAS nr. 2682-20-4);
- Carbamic acid, 1H-benzimidazol-2-yl,methyl ester (Carbendazim) (CAS nr. 10605-21-7);
- 5-Chloro-2methyl-3(2H)-Isothiazolon (CIT) (CAS nr. 26172-55-4);
- 2-Octyl- 3(2H)-isothiazolon, (CAS nr. 26530-20-1);
- 4,4-Dimethyl-oxazolidin (CAS nr. 51200-87-4).

En førende leverandør af biocidmidler, Arch Lonza (Arch, 2010), forhandler følgende aktivstoffer til konservering af væsker i beholdere (ikke specifikt angivet til væsker anvendt i tekstilproduktion):

- 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on (BIT) (CAS nr. 2634-33-5);
- 1,3-Propandiol, 2-brom-2-nitro- (Bronopol, BNPD) (CAS nr. 52-51-7);
- 2-Methyl-3(2H)-isothiazolon (MIT) (CAS nr. 2682-20-4);
- Zinc pyrithion (ZPT) (CAS nr. 13463-41-7);
- Poly(hexamethylenbiguanid) hydrochlorid (PHMB) (CAS nr. 27083-27-8);
- Hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)-S-triazin (HHT) (CAS nr. 4719-04-4).

Formaldehyd, natriumbenzoat og carbendazim er i dag ikke godkendt til brug i produkter under produkttype 6.

Der forhandles af førende producenter af biocidmidler i dag en række formaldehyddonorer eksempelvis baseret på ethylendioxydimethanol (EDDM, CAS nr. 3586-55-8) (bl.a. Schülke, 2012).

### **2.3.1.2 Kemisk færdigbehandling**

Der er et stort udvalg af biocidmidler, som anvendes til at kontrollere vækst af mikroorganismer på tekstiler i brugsfasen.

De aktivstoffer som i følge kortlægningen af biocidmidler i Danmark anvendtes til beskyttelse af de færdige tekstiler anvendt til udendørsformål var følgende (Lassen *et al.*, 1999):

- o-Phenylphenol (CAS nr. 90-43-7);
- Carbendazim (CAS nr. 10605-21-7);
- Zinc pyrithion (CAS nr. 13463-41-7);
- Ethyl ziram (CAS nr. 14324-55-1);
- Thiocyanic acid, (2-benzothiazolylthio)methyl ester (TCMTB) (CAS nr. 21564-17-0).

Til læder anvendtes:

- Tetrahydro-3,5-dimethyl-2H-1,3,5-thiadiazin-2-thion (Dazomet) (CAS nr. 533-74-4);
- TCMTB (CAS nr. 21564-17-0).

En førende leverandør af biocidmidler, Arch Lonza, har en guide der angiver, hvilke biocidmidler der kan anvendes til forskellige formål i tekstiler (ARCH, 2012). Der er ingen af disse, der direkte angives at kunne anvendes ved opbevaring og transport af tekstiler. Biocidmidlerne anvendes til kontrol af mikroorganismer under brug af tekstiler (kontrol af lugt og vækst af mikroorganismer), primært industrielle tekstiler og reb.

Følgende aktivstoffer indgår i biocidmidler i sortimentet:

- 3-iodopropynyl butylcarbammat (CAS nr. 55440-53-6)
- Poly hexamethylen biguanid hydroxychlorid (CAS nr. 27083-27-8; 32289-58-0)
- Natrium pyrethion (CAS nr. 3811-73-2)
- Zinc pyrethion (CAS nr. 13463-41-7 8-10)

Biocidmidlerne angives, afhængigt af formål og aktivstof, at anvendes i mængder på 0,1-4% af vægten af tekstilet.

En anden førende leverandør af biocidmidler til tekstiler, Thor, anvender syntetiske pyrethroider (CAS nummer ikke angivet) til beskyttelse mod angreb af insekter (Thor, 2012). Der er ingen af biocidmidlerne i produktserien, der specifikt angives at blive anvendt til beskyttelse under transport og opbevaring.

Til beskyttelse mod mikroorganismer anvendes følgende biocidaktivstoffer (CAS nr. ikke tilgængelige for alle aktivstoffer):

- 4,5-dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on (DCOIT) (CAS Nr 64359-81-5) – kendt som SeaNine
- 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on (OIT) (CAS nr. 26530-20-1)
- Isothiazolinon i kombination med et benzimidazolderivat;
- Octylisothiazolinon med et triazinderivat eller benzisothiazolinonforbindelse;
- Zinc pyrethion med carbendazim;
- Kationiske zircon-paraffin-emulsioner med fungicider.

Til læder fører Thor biocidmidler baseret på phenoler, TCMTB og carbendazim.

De stoffer, som anvendtes i slutninger af 1990'erne til disse formål, synes således stadig at være de dominerende.

Antibakterielle midler, som anvendes i tøj til begrænsning af lugt, er tidligere beskrevet i Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 24 (Rastogi *et al.*, 2003). Antibakterielle midler anvendes i tøj for at undgå problemer med lugt i forbindelse med bakteriel nedbrydning af sved. Dermed kan tøjet holdes lugtfri i længere tid. I 17 produkter købt på det danske detailmarked i 2003 blev der fundet triclosan i 5 af de undersøgte produkter i koncentrationer på 0,0007-0,0195 %, mens ingen af produkterne indeholdt de øvrige biocidaktivstoffer/blandinger, der blev undersøgt for: triclosan, dichlorophen, Kathon 893, hexachlorophen, triclocarban og Kathon CG (Rastogi *et al.*, 2003).

Der forhandles i dag en række sølvbaserede biocidmidler til begrænsning af lugt i tekstiler. En ny svensk undersøgelse nævner således følgende sølvbaserede biocidmidler: Agiene®, Balsan Silver-Care®, Polygiene®, Sanitized®, Silpure® and X-Static® (KemI, 2012a). En svensk undersøgelse af udvaskningen af aktivstoffer fra tekstiler fra 2012 fandt sølv i 16 af 30 undersøgte vareprøver, mens der i 2 prøver fandtes en kombination af triclosan og triklocarban (KemI, 2012b). I de øvrige kunne der ikke påvises et indhold af disse tre aktivstoffer (der analyseredes ikke for andre aktivstoffer). Vareprøverne var udvalgt blandt tøj, hvor der var annonceret med "lugtfri", "hygiejnisk", "sølv", "modvirker lugt" og lignende.

## **2.4 Andre transportteknikker, der muliggør transport af tøj uden brug af biocidaktivstoffer**

Der er foretaget en screening for at identificere transportteknikker, der muliggør transport af tøj uden brug af biocider. For at beskytte tøjet mod skadedyr under transport er importørerne i stedet for at bruge biocidaktivstoffer gået over til at optimere indpakningen af tøjet. En tæt indpakning udgør ifølge EWS en lige så god beskyttelse som gasning, og det vurderes ikke at være mere omkostningsfuldt. Det er dog ikke alle steder det er muligt at pakke tøj i tæt indpakning inden afsendelse fra fabrikker i Asien fordi dette kun kan foregå i en tør atmosfære. I de meget fugtige perioder i Kina, Indien og Bangladesh er det svært at lave en tør indpakning.

## **2.5 Biocidaktivstoffertil analyse- og testprogrammet**

Dette projekt omfatter som nævnt kun de biocidaktivstoffer, som ikke har en tilsigtet funktion i brugsfasen.

Nedenstående tabel 2 indeholder en liste over biocidaktivstoffer som vides at kunne anvendes eller er blevet anvendt til at beskytte tekstiler under oplagring eller transport. Tabellen angiver for hvert identificeret aktivstof, om det er på EU's liste over forbudte aktivstoffer eller er tilmeldt EU's vurderingsprogram for aktivstoffer under biociddirektivet. Det angives også, om stoffet er på EUs liste over eksisterende aktivstoffer (se henvisning i note til tabellen).

Det angives i tabellen hvilke produkttyper (PT) som henh. forbud og vurderingsprogram vedrører.

De to produkttyper, der er relevante i relation til brugen af biocidmidler til beskyttelse af tekstiler under oplagring og transport, er jf. biociddirektivet:

- PT 9: Beskyttelsesmidler til fibermaterialer, læder, gummi og polymeriserede materialer
- PT 18: Insekticider, acaricider og produkter til bekæmpelse af andre leddyr.

Pentachlorphenol (CAS nr. 87-86-5) er ikke angivet på listen, fordi der er et generelt forbud mod import af artikler med stoffet jf. bekendtgørelse 854 af 5. september 2009 om forbud mod import, salg, anvendelse og eksport af varer, der indeholder pentachlorphenol (PCP). DMF er ligeledes ikke nævnt, da stoffet er begrænset via Annex XVII til REACH forordningen.



TABEL 2

AKIVSTOFFER, SOM VIDES AT KUNNE ANVENDES ELLER VÆRE BLEVET ANVENDT TIL AT BESKYTTE TEKSTILER UNDER OPLAGRING OG TRANSPORT.

Kemisk navn	CAS nr	På EU's liste over eksisterende aktivstoffer *2	På EU's liste over forbudte aktivstoffer, produkttyper *1	Tilmeldt EU's vurderingsprogram for aktivstoffer under biociddirektivet, produkttyper *2
Methylbromid	74-83-9	Ja	Ja *3	Nej
Sulfuryldifluorid	2699-79-8	Ja	Nej	Ja, 8, 18
Phosphin	7803-51-2	Nej	Nej	Nej
Hydrogencyanid	74-90-8	Ja	Nej	Ja, 8, 14, 18
Carbonyl sulfid	463-58-1	Nej	Nej	Nej
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	935-95-5	Nej	Nej	Nej
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	58-90-2	Nej	Nej	Nej
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	4901-51-3	Nej	Nej	Nej
Tetrachlorphenol	25167-83-3	Nej	Nej	Nej
biphenyl-2-ol (o-phenylphenol)	90-43-7	Ja	Nej	Ja, 1,2,3,4,6,7,9,10,13
o-chlorphenol	95-57-8	Nej	Nej	Nej
m-chlorphenol	108-43-0	Nej	Nej	Nej
p-chlorphenol	106-48-9	Nej	Nej	Nej
2,4-Dichlorphenol	120-83-2	Nej	Nej	Nej
2,4,6-Trichlorphenol	88-06-2	Ja	Nej	Nej
Formaldehyd	50-00-0	Ja	Ja, 1, 2,4,6, 9, 11, 12, 13, 18, 21, 23 *3	Ja, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 12, 13, 20, 22, 23
Benzen	71-43-2	Nej	Nej	Nej
Naphthalen	91-20-3	Ja	Ja, 19	Ja, 19
2-octyl-2H-isothiazol-3-on	26530-20-1	Ja	Nej	Ja, 4,6,7,9,10,11,12,13

\*1 "Existing active substances for which a decision of non-inclusion into Annex I or Ia of Directive 98/8/EC has been adopted". Konsolideret liste af 22/02/2012.

[http://ec.europa.eu/environment/biocides/pdf/list\\_dates\\_product\\_2.pdf](http://ec.europa.eu/environment/biocides/pdf/list_dates_product_2.pdf)

\*2 "Kommissionens forordning (EF) nr. 1451/2007 af 4. december 2007 om den anden fase af det tiårs arbejdsprogram, der er omhandlet i artikel 16, stk. 2, i Europa- Parlamentets og Rådets direktiv 98/8/EF om markedsføring af biocidholdige produkter".

\*3 For øvrige produkttyper, omfattet af vurderingsprogrammet, er der ikke modtaget noget fuldstændigt dossier inden for den afsatte tidsfrist.

Tekstiler vil desuden kunne indeholde aktivstoffer som har været brugt som konserveringsmidler i væsker, der er anvendt ved produktionen. Disse vil jf. biociddirektivet typisk være omfattet af PT 6: ”konserveringsmidler til anvendelse i beholdere”. Brug af biocidmidler under produktion vil også kunne have en betydning for beskyttelse af tekstilerne under oplagring og transport ved at begrænse tilstedeværelse af kim, som senere vil kunne udvikle sig til bakterier eller svampe.

Da det har været vanskeligt at få specifikke oplysninger, der bekræfter anvendelse af biocidmidler til beskyttelse af tøj under oplagring og transport. Der er derfor valgt også at screene for tilstedeværelsen af en række aktivstoffer, som kan have været anvendt til beskyttelse af væsker ved produktionen af tøjet.

**TABEL 3**  
EKSEMPLER PÅ AKTIVSTOFFER, SOM VIL KUNNE ANVENDES SOM KONSERVERINGSMIDLER I VÆSKER TIL TEKS-  
TILPRODUKTION.

Kemisk navn i henh. til *2	CAS nr	På EU's liste over eksisterende aktivstoffer *2	På EU's liste over forbudte aktivstoffer, produkttyper *1	Tilmeldt EU's vurderings-program for aktivstoffer under biociddirektivet, produkttyper *2
<b>Bronopol</b>	52-51-7	Ja	Ja, 1, 3, 4, 7, 10, 13	Ja, 1,2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 22
<b>1,2-benzisothiazol-3(2H)-on (BIT)</b>	2634-33-5	Ja	Ja, 7,10, 22	Ja, 2, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 22
<b>2-methyl-(2H)-isothiazol-3-on (MIT)</b>	2682-20-4	Ja	Ja, 2, 4, 7, 9, 10, 22	Ja, 2, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 22
<b>Carbendazim</b>	10605-21-7	Ja	Ja, 6, 11, 12,13	Ja, 6, 7, 9, 10, 11, 12,13
<b>5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-2-on (CIT)</b>	26172-55-4	Ja	Nej	Nej
<b>2-octyl-2H-isothiazol-3-on</b>	26530-20-1	Ja	Ja, 4, 8, 12	Ja, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13
<b>4,4-dimethyl- oxazolidin</b>	51200-87-4	Ja	Ja, 11	Ja, 6, 11, 12, 13
<b>(Ethylendioxy)di-methanol</b>	3586-55-8	Ja	Ja, 3, 4, 9	Ja, 2, 3, 4, 6, 9, 11, 12, 13

\*1 "Existing active substances for which a decision of non-inclusion into Annex I or Ia of Directive 98/8/EC has been adopted". Konsolideret liste af 22/02/2012.

[http://ec.europa.eu/environment/biocides/pdf/list\\_dates\\_product\\_2.pdf](http://ec.europa.eu/environment/biocides/pdf/list_dates_product_2.pdf)

\*2 "Kommissionens forordning (EF) nr. 1451/2007 af 4. december 2007 om den anden fase af det tiårs arbejdsprogram, der er omhandlet i artikel 16, stk. 2, i Europa- Parlamentets og Rådets direktiv 98/8/EF om markedsføring af biocidholdige produkter".

Da der ikke ud fra kortlægningen kan peges på stoffer, som mest oplagt vil kunne være til stede i importeret tøj, indledes analyseprogrammet med screeningsanalyser, der omfatter en bred gruppe af potentielt relevante biocidaktivstoffer, heriblandt chlorphenoler, isothiazolinoner og naphthalener samt en lang række andre miljøfremmede stoffer, bl.a. en del insekticider. Formålet med screeningen er således at identificere så mange ukendte stoffer, der måtte forekomme, som muligt. Desuden analyseres der i denne fase specifikt for formaldehyd, som ikke kan påvises med screeningsmetodikken.

Det skal bemærkes, at de fem øverst anførte stoffer i tabel 2 er gasser. Disse gasser vil blive udluftet i forbindelse med tømningen af transportcontainerne og eventuelle rester i tekstilerne vurderes at

være afgivet inden tekstilerne når frem til forbrugerne. Det er derfor vurderet som ikke relevant at forsøge at lade disse stoffer indgå i analyse- og testprogrammet.

## 2.6 Produkter til analyse- og testprogrammet

Der er ikke fundet oplysninger, der peger på, at biocidaktivstoffer, som har været brugt til at konservere væsker under produktionen eller til at beskytte under oplagring og transport, i særlig grad vil kunne findes i bestemte produkter.

Biocidaktivstofferne vil i princippet kunne findes i små koncentrationer i alle typer af tekstiler, som resultat af brug af konserveringsmidler i væsker anvendt i produktionen. Det må derudover kunne forventes, at biocidaktivstoffer anvendt til beskyttelse under oplagring og transport i særlig grad vil kunne blive anvendt på tekstiler af naturfibre som bomuld, uld og silke da disse nemmere angribes af mikroorganismer, som kan nedbryde fibre (Lacasse og Baumann, 2004). Der er derfor fokuseret på tøj, som er baseret på disse fibre.

Den største eksponering vurderes at ville kunne forekomme i forbindelse med tøj, der bæres direkte på kroppen så som undertøj, nattøj, t-shirts, bukser og skjorter.

Screeningsprogrammet omfatter i alt 34 stykker tøj inden for forskellige kategorier, som angivet i Tabel 4.

For alle produkter gælder det, at de er produceret i Syd-, Øst- eller Sydøstasien, som tegner sig for en stor del af tøjimporten fra lande uden for EU og hvor kemikalielovgivningen mange steder ikke følger EU's principper og specifikke krav.

Indkøbet af tøjet er foretaget ud fra ovenstående kriterier om materiale, oprindelsesland, variation i kvalitet og til dels pris. Dette har medført en meget omfattende indkøbsindsats, da mange butikker vælger blot at mærke tøjet med "Import" og flere af produkterne var svære at finde i de pågældende materialer. I størrelsesordenen 60-70 butikker er besøgt i hhv. Aarhus- og Lyngbyområdet varierende fra store kæder til små specialforretninger.

Tøjet er indkøbt i et varieret udvalg af butikker, herunder stormagasiner, supermarkeder, nogle af de mest dominerende tøjkæder, samt enkelte specialbutikker. Undertrøjer af uld medførte særlige vanskeligheder, da det meste uldundertøj og uldsokker enten er produceret i Europa eller blot er mærket "Import". Dette har medført to sæt fra specialbutikker importeret fra Kina, samt en undertrøje fra et supermarked, blot mærket "Import". Desuden er oprindelsesland for to af bomuldsprodukterne ukendt. Der er valgt et varieret udvalg af børne-, herre- og dametøj fra både budget og dyrere mærker.

**TABEL 4**  
INDKØBTE PRODUKTER OPDELT EFTER MATERIALE.

Nr	Produkt	Oprindelsesland	Fiber	Køn/alder	Type af forretning
B1	Nattøj	Cambodja	Bomuld	Baby	Tøjkæde
B2	Nattøj	Kina	Bomuld	Barn	Stormagasin
B3	Nattøj	Kina	Bomuld	Barn	Stormagasin
B18	Nattøj	Kina	Bomuld	Barn	Tøjkæde
B19	Nattøj	Ukendt	Bomuld	Barn	Supermarked

Nr	Produkt	Oprindelsesland	Fiber	Køn/alder	Type af forretning
B4	Undertrøje	Indien	Bomuld	Baby	Supermarked
B5	Undertrøje	Bangladesh	Bomuld	Barn	Tøjkæde
B17	Undertrøje	Kina	Bomuld	Herre	Stormagasin
B20	Undertrøje	Indien	Bomuld	Barn	Specialforretning
B21	Undertrøje	Kina	Bomuld/silke (30/70)	Dame	Tøjkæde
B6	Bukser	Bangladesh	Bomuld	Barn	Tøjkæde
B7	Bukser	Indien	Bomuld	Dame	Tøjkæde
B8	Bukser	Kina	Bomuld	Herre	Stormagasin
B22	Bukser	Kina	Bomuld	Herre	Tøjkæde
B23	Bukser	Kina	Bomuld	Dame	Tøjkæde
B9	T-shirt	Bangladesh	Bomuld	Herre	Supermarked
B10	T-shirt	Bangladesh	Bomuld	Herre	Tøjkæde
B11	T-shirt	Bangladesh	Bomuld	Herre	Stormagasin
B12	T-shirt	Bangladesh	Bomuld	Dame	Tøjkæde
B24	T-shirt	Kina	Bomuld	Herre	Tøjkæde
B13	Skjorte	Bangladesh	Bomuld	Herre	Tøjkæde
B14	Skjorte	Kina	Bomuld	Herre	Stormagasin
B15	Skjorte	Kina	Bomuld	Herre	Stormagasin
B16	Skjorte	Kina	Bomuld	Herre	Tøjkæde
B25	Skjorte	Kina	Bomuld	Herre	Tøjkæde
B26	Skjorte	Kina	Bomuld	Herre	Tøjkæde
U1	Undertrøje	Kina	Uld	Barn	Specialforretning
U2	Undertrøje	Ukendt	Uld	Dame	Supermarked
U3	Undertrøje	Kina	Uld/silke (70/30)	Dame	Tøjkæde
U4	Trusser	Kina	Uld (94)	Dame	Specialforretning
U5	Undertrøje	Kina	Uld	Dame	Specialforretning
B27	Tørklæde	Bangladesh	Silke	Dame	Specialforretning
B28	Underkjole	Ukendt	Silke	Dame	Specialforretning
B29	Tørklæde	Indien	Silke	Dame	Tøjkæde

# 3. Analyse- og testprogram

## 3.1 Indledning

Kortlægningen i kapitel 2 har vist, at der, med undtagelse af et antal gasser til desinfektion af containere, ikke kan peges på aktivstoffer, der specifikt og i væsentligt omfang anvendes til beskyttelse af tekstiler (beklædningsgenstande) under transport (og midlertidig oplagring) fra producent til forbruger. Da de nævnte gasser ikke forventes at være til stede i tekstilerne i detalledet eller hos forbrugerne er de ikke omfattet af analyse- og testprogrammet, men vurderes udelukkende teoretisk.

Det er derimod vurderingen, at et antal aktivstoffer, der anvendes til beskyttelse af tøjet primært mod mikroorganismer i produktionsfasen, eventuelt også kan virke beskyttende under transport eller i hvert fald forekomme som rester, evt. i relevante koncentrationer, hvis de ikke er fjernet/vasket ud inden transportfasen. Sådanne aktivstoffer har derfor indgået i testprogrammet i det omfang de ved de indledende screeningsanalyser er blevet påvist i de udtagne prøver i relevante koncentrationer.

Screening for organiske tinforbindelser og PCP er udeladt af programmet da kortlægningen ikke gav nogen indikation af, at sådanne forbindelser er relevante i den aktuelle sammenhæng. Desuden er benzen, som ifølge kortlægningen kan forekomme i importerede beklædningsgenstande, udeladt af analyseprogrammet da dette stof ikke er et biocid.

## 3.2 Oversigt over udførte analyser og test

Da der således efter kortlægningen fortsat er nogen usikkerhed om, hvad der kan forventes at blive fundet i de indkøbte tekstiler, gennemføres analyse- og testprogrammet trinvis efter nedenstående, overordnede skabelon:

1. Trin 1: Screeningsanalyser af samtlige indkøbte produkter ved GC-MS (kvalitativ analyse). Ved sådanne analyser vil en lang række organiske stoffer (herunder stoffer med biocidvirkning) i tøjet kunne identificeres. Analyserne kan f.eks. påvise chlorphenoler, pyrethriner, fumarater, isothiazolinoner og en række andre biocid aktivstoffer med en detektionsgrænse på mellem 5 og 10 ppm. Desuden indgår bestemmelse af formaldehyd ved en separat, kvantitativ metode i analyseprogrammet på trin 1.<sup>3</sup>
2. Trin 2: Kvantitative analyser af specifikke stoffer, der er identificeret i trin 1 og som vurderes at være væsentlige for enten sundheds- eller miljøvurderingen.
3. Trin 3: Migrations- og vasketest af udvalgte produkter inden for de forskellige kategorier af indkøbt tøj (hvor det findes relevant ud fra resultaterne af trin 1 og trin 2). Migrationstest udføres kun med syntetisk sved (migration ved hudkontakt). Eksponering ved inhalation vurderes i denne sammenhæng ikke at være af væsentlig betydning, hvorfor afgivelse ved afgangning ikke testes.

---

<sup>3</sup> Screening ved GC-MS er ikke velegnet til påvisning af meget vandopløselige stoffer, men det vurderes, at blandt biocider, der kan være relevante i forhold til behandling af tøj, er det reelt kun formaldehyd, der falder i denne kategori. For dette stof foretages bestemmelsen derfor ved en separat, specifik analysemetode.

Der udtages indledningsvis en veldefineret delprøve af hver indkøbt beklædningsgenstand, som opmåles for at kende det præcise overfladeareal samt vejes for at kunne bestemme vægt per arealenhed. Desuden bestemmes vægten af den samlede beklædningsgenstand.

### **3.3 Screeningsanalyser**

På de indkøbte produkter blev der udført screeningsanalyser ved GC-MS for polære og apolære biocider. De biocider, der screenes for, omfatter biocidstofgrupper som chlorphenoler, fumarater, pyrethriner og naphtalener. Aktivstofferne ekstraheres fra de udtagne tekstilprøver med acetone tilsat udvalgte deutererede interne standarder. Identifikationen af de forskellige komponenter blev foretaget på basis af NIST-biblioteket (amerikansk database med standardmassespektre for et meget stort antal stoffer, National Institute of Standards and Technology).

Derudover blev alle produkter analyseret kvantitativt for indhold af formaldehyd i henhold til den akkrediterede metode angivet i Oeko-tex® (Japanese Law 112), hvor identifikationen og kvantificeringen sker vha. UV-VIS.

I Tabel 5 gives et antal eksempler på specifikke biocidstoffer, der kan identificeres ved GC-MS-screening. Desuden vil stofgrupper som isothiazoloner og -zolinoner blive bestemt ved screeningen.

**TABEL 5**  
KENDTE ORGANISKE AKTIVSTOFFER MED BIOCIDVIRKNING, DER KAN SCREENES FOR I EN ENKELT GC-MS-KØRSEL

Gruppe	Navn	CAS-nr.
OEKO-TEX® Standard 100	Pentachlorphenol	87-86-5
	2,3,5,6 Tetrachlorphenol	935-93-5
	2,3,4,6 Tetrachlorphenol	58-90-2
	2,3,4,5 Tetrachlorphenol	4901-51-3
	Deltamethrin	52918-63-5
	Cypermethrin	52315-07-8
	Cyhalothrin	91465-08-6
Andre velkendte aktivstoffer	2,4 Dichlorphenol	91-20-3
	2,4,6 Trichlorphenol	88-06-2
	o-Chlorphenol	95-57-8
	m-Chlorphenol	108-43-0
	p-Chlorphenol	106-48-9
	Naphtalen	91-20-3
	Dimethylfumarat	624-49-7
	Bis-(2-ethylhexyl)fumarat	141-02-6
	Permethrin	52645-53-1
	Triclosan	3380-34-5

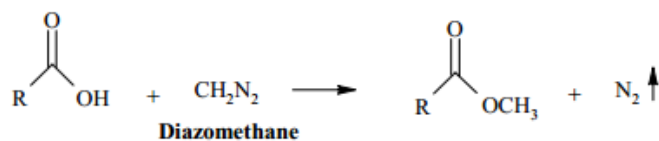
### 3.3.1 Metoder til screeninger

Biociderne bliver trukket ud af en delmængde af tøjet med en særdeles effektiv ekstraktionsmetode kaldet ASE (accelerated solvent extraction). Denne metode benytter et organisk opløsningsmiddel (her acetone) samt forhøjet temperatur (120 °C) og tryk (2000 psi) i 6 minutter. Denne behandling resulterer i et ekstrakt indeholdende biociderne. Mængden og arten af biociderne kan efterfølgende bestemmes vha. kemiske analyser med referencestoffer blandt de biocider, der ønskes analyseret for. I dette projekt blev anvendt gaskromatografisk separation efterfulgt af massespektrometrisk detektion (GC-MS-analyse), der giver en høj sensitivitet og identifikations sikkerhed. Analysemetoden er en Oeko-Tex®-standard, som i dag udføres rutinemæssigt på Teknologisk Institut. De aktivstoffer, der ekstraheres ud af tøjet, kan have både polær og apolær karakter.

De apolære biocider kan uden videre behandling identificeres vha. af GC-MS, hvor man benytter følgende betingelser; Kolonne: Varian CP5871, CP-Sil 8 CB-MS – 30m x 0,25mm x 0,50µm, 80 °C (0,5 min.) til 250 °C, rate 8 °C/min. dernæst rate 15 °C/min. til 320 °C i 13 min. Run time: 39,4 min. Carrier: He, 15 psi, Inj. temp: 280 °C.

Detektionsgrænsen er 1-5 mg/kg (afhængig af biocid).

De polære pesticider kræver en derivatisering, inden analyse på GC-MS er mulig. Derivatiseringen foregår vha. behandling med diazomethan, som er en proces, hvor man omdanner carboxylsyrer til methylestre.



**FIGUR 1**

Reaktion af polære biocider med diazomethan

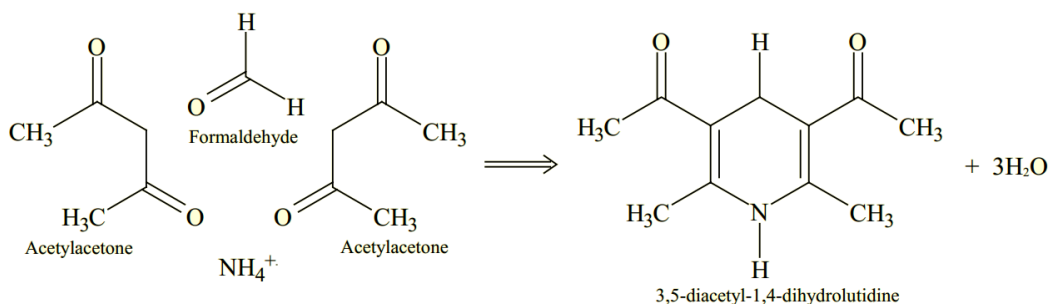
Derivatiseringen foregår ved, at en delprøve (100 µl) overføres til et hætteglas hvorefter en diazomethan-opløsning tilsættes (100 µl). Det er derefter muligt at analysere prøven vha. GC-MS; Kolonne: Varian CP5871, CP-Sil 8 CB-MS – 30m x 0,25mm x 0,50µm, 50 °C (0,75 min.) til 320 °C, rate 20 °C/min. i 15 min. Run time: 29,3 min. Carrier: He, 15 psi, Inj. temp: 280 °C). Detektionsgrænsen er 1-5 mg/kg (afhængig af biocid).

For hvert produkt udføres altså to screeninger; en for polære og en for apolære biocider, men kun én ekstraktion.

### 3.3.2 Formaldehyd

Formaldehyd bestemmes efter den akkrediterede metode Japanese Law 112 (der også anvendes til certificering af tekstiler iht. Oeko-tex® standard 100), hvor prøverne ekstraheres i en vandig opløsning ved 40 °C og formaldehydindholdet bestemmes ved anvendelse af acetylacetonemetoden og efterfølgende spektrofotometrisk analyse (UV-VIS). Denne metode benytter sig af, at formaldehyd reagerer med acetylacetonen (se figur 2) under dannelse af en ringlukkende forbindelse (3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidin), der har et karakteristisk UV-signal, hvorfor man kan kvantificere det oprindelige indhold af formaldehyd ud fra UV-signalet af denne forbindelse.

Detektionsgrænsen er 2 mg/kg.



**FIGUR 2** Reaktion af formaldehyd med acetylacetonen



### 3.3.3 Resultaterne for screeningerne

I nedenstående tabel er angivet hvilke biocider, der er påvist i de forskellige produkter.

**TABEL 6**  
RESULTATER AF SCREENINGER FOR INDHOLD AF BIOCIDER (SE TABLE 4 FOR NÆRMERE PRODUKTOPLYSNINGER).

Prøve nr.	Produkt	Biocid fundet	Prøve nr.	Produkt	Biocid fundet
B1	Nattøj	Intet	B18	Nattøj	Intet
B2	Nattøj	Intet	B19	Nattøj	Intet
B3	Nattøj	Intet	B20	Undertrøje	Intet
B4	Undertrøje	Intet	B21	Undertrøje	Formaldehyd
B5	Undertrøje	Intet	B22	Bukser	Intet
B6	Bukser	Intet	B23	Bukser	Intet
B7	Bukser	Intet	B24	T-shirt	Intet
B8	Bukser	Intet	B25	Skjorte	Intet
B9	T-shirt	Intet	B26	Skjorte	Intet
B10	T-shirt	Intet	B27	Tørklæde	Intet
B11	T-shirt	Intet	B28	Underkjole	Formaldehyd
B12	T-shirt	Intet	B29	Tørklæde	Intet
B13	Skjorte	Intet	U1	Undertrøje	Permethrin Formaldehyd
B14	Skjorte	Intet	U2	Undertrøje	Intet
B15	Skjorte	Formaldehyd	U3	Undertrøje	Formaldehyd
B16	Skjorte	Formaldehyd	U4	Trusser	Permethrin
B17	Undertrøje	Intet	U5	Undertrøje	Formaldehyd

Det skal tilføjes, at der i tre produkter (B28, B29 og U5) er fundet MCPA (2-methyl-4chlorophenoxy-eddikesyre), der er et herbicid anvendt i landbruget. MCPA er altså ikke et biocid, og der er derfor ikke foretaget yderligere analyserer for dette stof.

### 3.3.4 Diskussion af screeninger

Det ses, at der kun er påvist to forskellige biocider, formaldehyd og permethrin, i produkterne. Screeningsanalysen ville have identificeret, hvis andre relevante biocider havde været til stede i koncentrationer over 5 mg/kg.

Herbicidet MCPA er fundet i visse produkter, hvilket er meget usædvanligt. Det er ikke umiddelbart muligt at konstatere ud fra de opnåede resultater, om der eventuelt er en sammenhæng mellem materiale og oprindelsesland og forekomsten af biocid.

## 3.4 Kvantitative analyser

Ved screeningen blev der kun identificeret 2 forskellige biocider. Det ene, formaldehyd, blev kvantificeret med det samme vha. den beskrevne metode. Det andet biocid, der blev identificeret ved screeningen, permethrin blev kvantificeret overfor eksterne standarder iflg. Miljøstyrelsens ret-

ningslinjer. De produkter, som ved de indledende screeninger viste indhold af permethrin, blev underkastet en kvantitativ analyse af dette stof.

#### 3.4.1 Metoder til kvantitative analyser

Den kvantitative analyse af formaldehyd foretages som beskrevet under screeninger.

Analysen af permethrin blev udført, så den opfylder Miljøstyrelsens krav til analysemetoder som beskrevet i Bilag 1 i udbudsmaterialet: "Kemiske analyser, Krav til dokumentation af analysemetode" pkt. 3a eller 3b. Metoden er altså verificeret mht. detektionsgrænse, måleområde, blindværdi og genfindning/korrekthed for publicerede metoder fra videnskabelige artikler. Det vil sige, at der blev udført 6 punkts kalibreringskurve, genfindingsforsøg, detektionsgrænseforsøg. Den kvantitative analyse blev udført som beskrevet under apolære biocider og kvantificeret overfor eksterne standarder.

#### 3.4.2 Resultaterne af de kvantitative analyser

Resultaterne af de kvantitative analyser er angivet nedenfor.

TABEL 7  
KVANTITATIV BESTEMMELSE AF BIOCIDER.

Prøve nr.	Formaldehyd (mg/kg)	Permethrin (mg/kg)
B15	14	
B16	23	
U1	4	367
B21	7	
B28	22	
U3	21	
U4		407
U5	3	

#### 3.4.3 Diskussion af resultater af kvantitative analyser

Det ses, at i de produkter, hvor formaldehyd er påvist (7 ud af 34, svarende til 20 % af prøverne), er koncentrationen af stoffet ret beskeden og holder sig under grænseværdien for, hvad der eksempelvis må findes iflg. Oeko-Tex®-standarden. Formaldehyd er påvist i produkter fremstillet af både bomuld, uld og silke. Seks ud af de syv produkter stammer fra Kina, mens oprindelseslandet for det sidste produkt er ukendt.

Det ses til gengæld, at i de to produkter, hvor der findes permethrin (2 ud af 34, svarende til 6 % af prøverne), forefindes dette biocid i ret høje koncentrationer, dvs. mere end 350 mg/kg. Det drejer sig i begge tilfælde om undertøj, der stammer fra Kina, og som er fremstillet af uld.

### 3.5 Migrationsanalyser

Der blev udført migrationsanalyser på de produkter, der indeholdt permethrin og formaldehyd.

#### 3.5.1 Metoder til migrationsanalyser

Produkterne udsættes for migrationsanalyser til kunstig sved i 24 timer ved 37 °C, da dette minder om situationen for en person, der eksempelvis bærer undertøj. Der anvendes 20 ml kunstig sved, som fremstilles i henhold til ISO 105-E04 til 1 g produkt.

Kvantificeringen af permethrin i den kunstige sved udføres ved at den kunstige sved tilsættes en intern standard (hexachlorbenzen-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>). Den kunstige sved ekstraheres herefter med et organisk solvent (DCM). Permethrin findes herefter i den organiske fase sammen med den interne standard, hvilket gør, at man kan verificere, at man har en fuldstændig ekstraktion. Det er nu muligt at kvantificere mængden af permethrin i den kunstige sved ved GC-MS, som beskrevet under kvantitative analyser. Dette gøres, da det ikke er muligt at analysere direkte på kunstig sved.

Mht. formaldehyd blev produktet analyseret for den resterende mængde formaldehyd i tøjet efter, at have været udsat for migrationstesten. Metoden, der benyttes her, er identisk med den, der blev benyttet under kvantitative analyser. Denne metode blev anvendt da det ikke er muligt at måle formaldehyd i kunstig sved med den pågældende metode.

### 3.5.2 Resultater af migrationsanalyserne

Resultaterne af migrationsanalyserne er opgivet nedenfor.

**TABEL 8**

RESULTATER AF MIGRATIONSANALYSER AF BIOCIDER.

DETEKTIONSGRÆNSEN FOR FORMALDEHYD ER 2 mg/kg OG FOR PERMETHRIN 5 mg/kg.

Prøve nr.	Koncentration i tøj før migration (mg/kg)	Koncentration i tøj efter migration (mg/kg)	Koncentration i kunstig sved (mg/kg)	Areal af prøve (cm <sup>2</sup> )	Migration (mg/dm <sup>2</sup> )
<b>B15</b>	Formaldehyd 14	Formaldehyd < 2	Formaldehyd 0,7 *	114,6	0,010
<b>B16</b>	Formaldehyd 23	Formaldehyd < 2	Formaldehyd 1,42 *	67,3	0,031
<b>U1</b>	Permethrin 367	Permethrin 328 **	Permethrin 1,94	51,9	0,075
<b>U1</b>	Formaldehyd 4	Formaldehyd < 2	Formaldehyd 0,2 *	61,1	0,003
<b>B28</b>	Formaldehyd 22	Formaldehyd < 2	Formaldehyd 1,1 *	89,6	0,023
<b>U3</b>	Formaldehyd 21	Formaldehyd < 2	Formaldehyd 1,0 *	123,4	0,016

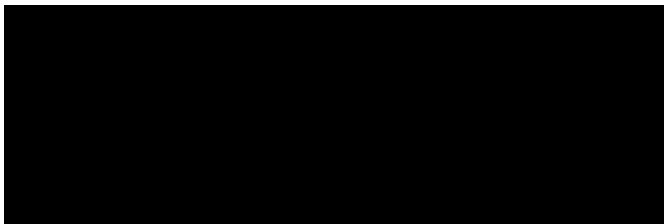
\* Beregnet fra koncentration i tøj efter migration

\*\* Beregnet fra koncentration i kunstig sved

Det var ikke muligt at gennemføre migrationstest på prøve nr. U4 på grund af for lille mængde prøvemateriale.

### 3.5.3 Diskussion af resultater af migrationsanalyser

Migrationsanalyserne afslører, at formaldehyd meget let migrerer fra produktet og over i sved, hvilket tyder på, at en person, der bærer et tøjprodukt, der indeholder formaldehyd, i stor udstrækning vil blive udsat for den formaldehyd, der er i produktet. Det ses, at det langt mere apolære permethrin (se figur 2) ikke i samme grad migrerer under de givne betingelser, hvilket ikke er overraskende, netop pga. permethrins apolære natur.



FIGUR 2 Struktur af permethrin.

### 3.6 Vasketests

Til vaskeforsøgene benyttes Teknologisk Instituts akkrediterede vaskelaboratorium, som har 5 ens vaskemaskiner, Miele Novotronic W 375. Det er 5 kg-maskiner med diverse programmer.

#### 3.6.1 Metode til vasketests

Der vaskes iht. ISO 6330 i akkrediterede vaskemaskiner og tørretumblere. Der anvendes certificeret vaskepulver iht. ISO 6330. Vaskeprogram iht. ISO 6330. Aktuell temperatur 40 °C og lav tumbler-temperatur 60 °C. Der tørres til et fugtindhold på ca. 3 % iht. 6330.

Ved vasketest udtages, måles og vejes en delprøve af tekstilet, og prøven analyseres kvantitativt for indhold af permethrin og formaldehyd. Delprøven vaskes herefter og tørres efterfølgende ved stuetemperatur. Delprøven analyseres herefter endnu en gang kvantitativt for at bestemme restkoncentrationen i tekstilet efter vask.

De udtagne delprøver vaskes hver for sig i en af laboratoriets vaskemaskiner. Vaskeballast (hovedpudebetræk) og vaskemiddel vil være som specificeret i EN 60 456. Vaske/skyllevand vil være fra kommunal vandforsyning justeret ned til hårdhed 2,5 mmol/liter med revers osmosevand. Delprøverne fastsys langs den ene kant til et hovedpudebetræk for at opnå typisk vaskepåvirkning. Vaske-temperaturen måles med temperaturdatalogger indsyet i ballasttøjet. Restfugt efter centrifugering bestemmes for ballasttøjet.

Anvendelse/bestemmelse af vaskemiddel, vandhårdhed, vandvolumen, vasketid og restfugt er akkrediteret i henhold til DANAK, reg. nr. 300. Temperaturbestemmelserne er ikke omfattet af akkrediteringen.

### 3.6.2 Resultater af vasketest

TABEL 9  
RESULTATER AF VASKETEST.

Prøve nr.	Koncentration i tøj før vask (mg/kg)	Koncentration i tøj efter vask (mg/kg)	Udvaskning (mg/kg)
<b>B15</b>	Formaldehyd 14	Formaldehyd 7	7 (50 %)
<b>B16</b>	Formaldehyd 23	Formaldehyd 21	2 (9 %)
<b>U1</b>	Permethrin 367	Permethrin 256	111 (30 %)
<b>U1</b>	Formaldehyd 4	Formaldehyd < 2	> 2 (> 50%)
<b>B21</b>	Formaldehyd 7	Formaldehyd <2	> 5 (> 71 %)
<b>B28</b>	Formaldehyd 22	Formaldehyd 5	17 (77 %)
<b>U3</b>	Formaldehyd 21	Formaldehyd 5	16 (76 %)
<b>U5</b>	Formaldehyd 3	Formaldehyd <2	> 1 (> 33 %)

Det var ikke muligt at gennemføre vasketest på prøve nr. U4 på grund af for lille mængde prøvemateriale.

### 3.6.3 Diskussion af resultater af vasketests

Vasketestene viser, at hverken permethrin eller formaldehyd udvaskes særlig let. Det er et overraskende resultat, at det meget polære formaldehyd ikke udvaskes i højere grad end tilfældet er. Det ses faktisk, at for et enkelt produkt (B16) er udvaskningen meget lille, mens det for andre er mere markant, nemlig B28 og U3. Den stærke binding af formaldehyd til produktet kan tænkes at være årsagen til at der i det hele taget findes formaldehyd i produktet. Producenten kan muligvis have vasket enten produkt eller klæde, inden det er afsendt, men udvaskningen af formaldehyd har ikke været fuldstændig. Det er derimod mindre overraskende at permethrin kun udvaskes i begrænset omfang, da dette stof er langt mindre vandopløseligt.



# 4. Sundhedsvurdering

## 4.1 Indledning

Den sundhedsmæssige risikovurdering i det følgende er baseret på resultaterne af kortlægningen, de gennemførte kemiske indholdsanalyser af de indkøbte tøjprøver og de efterfølgende migrations-test udført på de tøjprøver, hvori der blev fundet indhold af biocider.

Der blev påvist to biocidaktivstoffer ved de kemiske analyser og der blev foretaget migrationstest med i alt seks tøjprøver.

## 4.2 Toksicitet af de påviste biocider

I det følgende er de væsentligste sundhedsmæssige egenskaber forbundet med de to påviste biocid-aktivstoffer, formaldehyd og permethrin, gennemgået.

### 4.2.1 Formaldehyd

Formaldehyd er klassificeret for akut giftighed ved alle indtagelsesveje, for ætsningsfare, hudsensibilisering og mulighed for kræftfremkaldende effekt: Acute Tox. 3 (H301) Acute Tox. 3 (H311), Skin Corr. 1B (H314), Skin Sens 1 (H317), Acute Tox. 3 (H331), Carc. 2 (H351). Det europæiske kemikalieagenturs udvalg for risikovurdering (RAC) har i december 2012 tilsluttet sig et forslag fra Frankrig om at opdatere den nuværende harmoniserede klassificering af formaldehyd og tilføje mutagenicitet i kategori 2 (stoffer, der mistænkes for at være skyld i genetiske defekter). Med hensyn til Frankrigs forslag om at opgradere stoffet til kræftfremkaldende i den øverste kategori 1A, som omfatter stoffer, *der er kendt* for at have kræftfremkaldende potentiale i mennesker, har RAC anbefalet en lavere kategori, 1B, som omfatter stoffer, der *formodes* at have kræftfremkaldende potentiale i mennesker. Den endelige beslutning træffes af Kommissionen.

Der findes en række dyreforsøg med varierende resultater til belysning af akut toksicitet. Følgende data for akut toksicitet er hyppigt rapporteret og ligeledes gengivet i registreringsdossieret tilgængeligt på ECHAs hjemmeside:

LD <sub>50</sub> , oral rotte:	640/800 mg/kg lgv	(ECHA, 2013)
LC <sub>50</sub> , inhalation rotte (4 t):	(12 -) 588 mg/m <sup>3</sup> (490 ppm)	(ECHA, 2013)

Med hensyn til akut dermal toksicitet, så er data undladt (data waiving) i registreringsdossieret på ECHAs hjemmeside. IUCLID-databladet (IUCLID, 2000) og de fleste øvrige kilder, der refererer en dermal LD<sub>50</sub>-værdi, angiver en værdi på 270 mg/kg bw med reference til Lewis *et al.*, 1980<sup>4</sup>. Der er ikke fundet yderligere detaljer om studiet og heller ikke andre studier til underbygning af resultatet, som er afspejlet i formaldehyds klassificering som giftigt ved hudkontakt.

Formaldehyd er påvist at medføre irritation af øjne, hud og slimhinder i kliniske og epidemiologiske undersøgelser og har ætsende egenskaber ved indtagelse. Opløsninger af formaldehyd op til 37 % anses for mildt til moderat hudirriterende (NIOSH, 2011). Lugtgrænsen for de flestes vedkommende ligger mellem 0,5 og 1 ppm og øjenirritation observeres ved koncentrationer i luften startende

<sup>4</sup> LEWIS, R.J., Sr & TATKEN, R.L. (1980) Registry of toxic effects of chemical substances, Cincinnati, Ohio, National Institute for Occupational Safety and Health, Vol. 1, p. 695.

ved 0,3 til 0,5 ppm, men bliver først mere markant ved 1 ppm. Mere alvorlig øjenirritation ses ved 2 til 3 ppm, hvor der også forekommer irritation af næse og svælg.

Direkte effekter på huden hos ikke-sensibiliserede mennesker er undersøgt i standard lappetest. Applikation af formaldehyd i mængder fra 0,57 til 1,12 mg/cm<sup>2</sup> medførte hudirritation (NIOSH, 2011). I forsøg med sammenligning af irritation og allergiske reaktioner ved henholdsvis 1% og 2% formaldehyd i lappetest sås ingen statistisk forskel med hensyn til allergi, men signifikant flere iritative reaktioner (Trattner *et al.*, 1998). Resulterne blev brugt som baggrund for at foreslå en koncentration på 1% formaldehyd i standard lappetest.

Absorption gennem hud antages som hovedregel at være mindre end 10% baseret på *in vivo* toksiko-kinetik studier i dyr (NIOSH, 2011). Systemisk absorption af formaldehyd gennem huden antages at være meget begrænset og der er ikke fundet data, der viser forhøjede niveauer i blod efter dermal eksponering. I forsøg med aber, som fik påført 0,4-0,9 µg <sup>14</sup>C-formaldehyd/cm<sup>2</sup> på huden, blev den percutane gennemtrængning af huden beregnet til højest 0,5% af den påførte dosis og 0,2% blev fundet ved obduktion. I hovedparten af de øvrige dyreforsøg med dermal absorption, der er identificeret i den refererede i litteratur, er absorptionen estimeret på baggrund af målinger af radioaktivt mærket formaldehyd påført huden og den tilbageværende mængde efter eksponeringsperioden. Disse studier giver således ikke oplysninger om den systemiske absorption. Det anses for sandsynligt, at formaldehyd reagerer med makromolekyler i hudoverfladen eller metaboliseres i forbindelse med gennemtrængning af hudlaget (Larsen, 1999). Der er ikke fundet en diskussion af det enkeltstående resultat for akut dermal toksicitet sammenholdt med data, der antyder en meget begrænset systemisk absorption og studiets kvalitet kan formentlig drages i tvivl. NIOSH har i deres *Skin Notation Profile* (NIOSH, 2011) for formaldehyd udeladt dette studie og ikke tildelt den notation, der angiver, at stoffet kan medføre systemiske effekter ved hudkontakt. I review-processen (NIOSH, 2010) blev det fremhævet af en reviewer, at studiet ikke var nævnt i profilen, og det må derfor antages, at der er tale om en bevidst udeladelse i den endelige udgave.

Både dyreforsøg og erfaringer fra mennesker demonstrerer, at formaldehyd er et moderat til stærkt hudsensibiliserende stof. En nedre grænse for induktion af allergi er ikke fastsat, men er estimeret til at være mindre end 5% i vandig opløsning. Grænsen for elicitering af en allergisk reaktion hos sensibiliserede individer varierer fra 30 ppm (w/w) vandig opløsning ved lappetest til 60 ppm (w/w) for produkter med indhold af formaldehyd (OECD, 2002). I kosmetik er det påvist, at fri formaldehyd kan inducere hudallergi ved niveauer på 200 – 300 ppm (Groot *et al.*, 2009).

Blandinger med indhold af formaldehyd skal både ifølge CLP-forordningen og de gamle klassificeringsregler, som gælder i overgangsperioden for CLP-forordningens indførelse frem til 1. juni 2015, klassificeres som *hudsensibiliserende* hvis blandingen indeholder  $\geq 0,2\%$  af stoffet. Er indholdet af formaldehyd  $\geq 0,1\%$  men under 0,2%, skal emballagens etiket forsynes med særlig mærkning, der oplyser om stoffets navn og muligheden for at det kan udløse en allergisk reaktion. Dette er i høj grad for at beskytte allerede sensibiliserede individer.

Der findes undersøgelser af formaldehyds evne til at inducere astma, men kliniske vurderinger taler for at det kun sker yderst sjældent, hvis det overhovedet forekommer. Astmatikere synes da heller ikke at være særligt følsomme over for formaldehyd (OECD, 2002).

Gentagen påvirkning med formaldehyd medfører kun effekter i form af lokal vævsnedbrydning i de væv, hvor der har været direkte kontakt efter henholdsvis inhalation, oral eller dermal eksponering. Effekterne i vævet afhænger af koncentrationen mere end af den kumulative dosis og følger ikke et lineært forløb. Typiske læsioner efter inhalation ses i næsen, i maven efter oralt indtag og i huden efter dermal eksponering (OECD, 2002). I museforsøg med gentagen eksponering for formaldehyd 3 timer om ugen i 26 uger sås kun minimal irritation af huden ved koncentrationer på 0,5 til 1% (OECD, 2002).



Den mest følsomme "no observed effect concentration" (NOAEC) for morfologiske læsioner, som er fundet i den refererede litteratur, er bestemt til mellem 1 og 2 ppm ved inhalation (IRIS, 2011). NOAEC i et 24-måneders drikkevandsstudie i rotter, hvor formaldehyd blev administreret med drikkevandet, blev fundet til 260 mg/l (svarende til NOAEL på henholdsvis 15 og 21 mg/kg lgv/dag for han- og hunrotter), baseret på en reduktion i vægtstigningen, histopatologiske ændringer i mave-tarmkanalen og nyrerne samt læsioner i mavens slimhinde (IRIS, 2011). US EPA har fastsat en oral referencedosis (RfD) på 0,2 mg/kg/dag, på baggrund af dette studie og ved anvendelse af sikkerhedsfaktor på 100 for intra- og interspecies forskelle og ingen modificerende faktor (IRIS, 2011).

I registreringsdossieret for formaldehyd (ECHA, 2012) er gengivet et yderligere 24-måneders drikkevandsstudie i rotter (fra 1989), hvor NOAEC for lokale læsioner i maven blev bestemt til 0,02% i drikkevand svarende til en NOAEL på 10 mg/kg lgv/dag.

I dermale studier er der ikke fundet nogen systemisk toksicitet ved koncentrationer op til 1%, som var den højeste testkoncentration og NOAEC for lokalirritation i mus var 1% (OECD, 2002).

Formaldehyd er fundet svagt genotoksisk i forskellige *in vitro* systemer og er generelt beskrevet, som et lokalt virkende, men svagt mutagen, der primært medfører genotoksiske effekter i det direkte eksponerede væv. *In vivo* studier støtter konklusionen om at genotoksiske effekter er begrænset til de celler, der er i direkte kontakt med stoffet og at der ikke ses effekter i væv langt fra eksponeringsstedet. Dette stemmer overens med formaldehyds høje reaktivitet med nukleofiler i cellerne og den hurtige metaboliske nedbrydning (OECD, 2002).

Der findes en lang række studier af formaldehyds kræftfremkaldende effekter hos mennesker og dyr, der viser at stoffet er kræftfremkaldende ved inhalation. Kræftudviklingen ses lokalt, hvor stoffet kommer i kontakt med vævet. Artsrelaterede forskelle i kræftudviklingen menes at kunne tilskrives forskellig disposition af stoffet i næsens væv på grund af blandt andet anatomiske forskelle. Hos rotter medfører inhalation af koncentrationer på 10 ppm (12 mg/m<sup>3</sup>) en stigning i antallet af tumorer i næsen. Undersøgelser af mennesker udsat for arbejdsmiljømæssig eksponering viser en begrænset sammenhæng mellem eksponering for formaldehyd og udvikling af tumorer i næsen. Formaldehyd anses derfor ikke for at være kræftfremkaldende for mennesker ved eksponeringsforhold, der ikke fører til celletoksicitet, og anses derfor ikke for et potent humant carcinogen ved lave koncentrationer. "The Carcinogenic Potency Database" (CPDB)<sup>5</sup> rapporterer en TD50<sup>6</sup> på 1,35 mg/kg lgv/dag i rotter.

Der er ikke fundet evidens for, at inhalation af formaldehyd medfører fosterskader eller skader på reproduktionen (Wibowo, 2003). IARC konkluderer det samme vedrørende alle eksponeringsveje (IARC, 1995).

Kritiske effekter i forbindelse med risikokarakterisering af formaldehyd i beklædningsgenstande er primært hudsensibilisering og lokale effekter forbundet med gentagen eksponering for stoffet, hvor stoffets koncentration er afgørende. I lyset af den begrænsede absorption og distribution af stoffet via dermal eksponering og de væsentlig højere doser forbundet med systemisk toxicitet via oral eller dermal eksponering, må sensibilisering anses for the mest følsomme "endpoint" ved dermal eksponering.

#### 4.2.2 Permethrin

Permethrin optages hurtigt og metaboliseres efter oral absorption og ses ikke at akkumulere i væsentlig grad. Kun 3-6% af den administrerede dosis udskilles uomdannet med fæces. Absorption efter både inhalation og oral indtagelse antages at være 100%. Dermal absorption er sat til 3% base-

<sup>5</sup> <http://toxnet.nlm.nih.gov/cpdb/pdfs/ChemicalTable.pdf> (senest opdateret i 2010)

<sup>6</sup> Livstidsdosis (mg/kg lgv/dag), der inducerer tumorer i halvdelen af ellers tumorfri forsøgsdyr

ret på et humant studie med dermal penetration fremsendt i forbindelse med evaluering af permethrin som aktivstof til Produkttype 18 under biociddirektivet (Irland, 2012). US EPA har i forbindelse med deres registrering af stoffet rapporteret, at human dermal absorption er i størrelsesordenen 1,4 til 5,7% og som "worst case" sat absorptionen til 5,7%.

Permethrin er klassificeret for akut giftighed ved indånding og indtagelse og for hudsensibilisering: Acute Tox. 4 (H302), Skin Sens. 1 (H317), Acute Tox. 4 (H332). LD50-værdier for akut oral toksicitet er fundet i størrelsesordenen 480 – 1.623 mg/kg lgv/dag. Studier til belysning af toksicitet ved indånding giver varierende resultater og specielt ét studie har givet anledning til klassificeringen af stoffet. Der er ikke rapporteret tegn på systemisk toksicitet ved eksponering via huden. (Irland, 2012).

Der er ikke rapporteret øjen- eller hudirriterende effekter i forsøg med kaniner. Resultater fra forsøg med mus viser ingen eller kun forbigående let irritation (US EPA, 2009).

Resultater vedrørende sensibilisering understøtter ikke alle klassificeringen, men resultater er rapporteret som positive i forbindelse med to studier fra henholdsvis 1989 og 1995 (Irland, 2012). I den gennemgåede litteratur beskrives permethrin oftest som ikke-sensibiliserende.

Permethrin udviser lav toksicitet ved gentagen eksponering og observerede effekter er forbigående. Den kritiske effekt i rotter var en stigning i absolut og relativ vægt af leveren, som var målorganet. Samtidig sås levercelle hypertrofi. På baggrund af 90-dages orale rottestudier blev der fastsat en NOAEL på omkring 175 mg/kg lgv/dag baseret på reversible levereffekter. Dermale LOAEL og NOAEL værdier var henholdsvis 2000 og 1000 mg/kg lgv/dag baseret på effekter som rystelser, strittende pels samt statistisk signifikant fald i kropsvægt og fødeindtag og forøget levervægt hos hanner. En NOAEL på 5 mg/kg lgv/dag er fastsat på baggrund af et oralt et-års studie i hunde på basis af histopatologiske ændringer i binyrerne og reduceret kropstilvækst hos hunner samt stigning i levervægt (Irland, 2012). US EPA (2009) har fastlagt en NOAEL for systemisk toksicitet på 500 mg/kg lgv/dag med henblik på risikovurdering.

På baggrund af resultaterne af en række genotoksiske studier er det konkluderet, at permethrin ikke udviser genotoksisk potentiale (Irland, 2012).

Kronisk toksicitet/carcinogenicitets-studier i rotter og mus viste ingen behandlingsrelaterede effekter. NOAELs på 50 mg/kg lgv/dag blev fastsat på baggrund af rotteforsøg mens en NOAEL blev fastsat til 150 mg/kg lgv/dag i mus. Et senere forsøg fra 2007 (dyrearten er ikke angivet) gav anledning til en NOAEL på 75 mg/kg lgv/dag (Irland, 2012). Det har ikke været muligt at finde yderligere detaljer om dette forsøg.

Der er ikke fundet evidens for at permethrin medfører fosterskader eller skader på reproduktionen. En NOAEL-værdi på 180 mg/kg lgv/dag er fastsat for effekter på moderdyr og fertilitet på baggrund af et 2-generationsstudie i rotter. En NOAEL på 400 mg/kg lgv/dag (højeste dosis) blev fastsat på baggrund af et forsøg med kaniner (Irland, 2012).

LOAEL for neurotoksicitet er af US EPA (2009) foreslået til 75 mg/kg lgv/dag.

Humane data evalueret af WHO viste, at soldater, som har benyttet beklædning imprægneret med 0,2% w/v permethrin, ikke viste tegn på irritation eller andre effekter (Irland, 2012).

Histopatologiske ændringer i binyrerne og reduceret kropstilvækst hos hunde i et 12 måneders studie anses for den kritiske effekt, og en NOAEL på 5 mg/kg lgv/dag vil blive anvendt i risikovurderingen.

### 4.3 Eksponering af mennesker

Eksponeringsvurderingen fokuserer på forbrugernes eksponering i forbindelse med brug af beklædningsgenstande, som de der er indkøbt og testet i forbindelse med projektet. Indkøbte og testede produkter er alle beklædningsgenstande, der antages at bæres kropsnært (t-shirts, undertøj, nattøj, skjorter, bukser), således at der er maksimal kontakt mellem huden og tøjet.

Det antages endvidere som "worst case", at tøjet bæres et døgn ad gangen, og migrationsanalyser er også baseret på 24 timers migration.

#### 4.3.1 Dermal eksponering

Forbrugerekspoeningen estimeres på basis af formlerne i sektion 15.3.2 i ECHAs IR&CSA guidance (dermal scenario B).

For at kunne beregne den dermale belastning som følge af hudeksponering af forbrugerne (dvs. den mængde der afsættes på huden), anvendes der værdier for den totale migration til huden per overfladeenhed og tidsenhed, eksponeret overflade og eksponeringstid per hændelse samt antallet af hændelser.

Til brug for en "Tier 1" beregning (beregning, hvor der laves en grov første vurdering) anvendes i nærværende undersøgelse den gennemsnitlige migration til kunstigt sved per tidsenhed.

Til et realistisk "worst case" scenarie anvendes i dette tilfælde den målte migration i sved på 0,031 mg/cm/24 timer og et eksponeret areal ( $A_{skin}$ ) som baseret på værdier angivet i Nordisk Råd (2012) "Existing Default Values and Recommendations for Exposure Assessment" og US EPA (2011): "Child-specific exposures handbook".

Worst case" scenariet illustreres med eksponering for formaldehyd i herreskjorten med størst indhold af stoffet, og hvor der er fundet den største migration af stoffet.

Formlen til beregning af den eksterne dermale dosis,  $D_{der}$  er angivet nedenfor.

I følge vejledningen, beregnes den dermale belastning som følger:

$$L_{der} = \frac{Q_{prod} \cdot F_{C_{prod}} \cdot F_{C_{migr}} \cdot F_{contact} \cdot T_{contact}}{A_{skin}}$$

Når migrationen af formaldehyd fra tekstilet til sved-simulanten (Migr.) per overfladeenhed er målt over en periode, der svarer til kontaktperioden, kan formelen for den dermale belastning angives som følger:

$$L_{der} = Migr \cdot F_{contact} \cdot T_{contact}$$

hvor den målte Migr. er ækvivalent med:

$$Migr \cong \frac{Q_{prod} \cdot F_{C_{prod}} \cdot F_{C_{migr}}}{A_{skin}}$$

Den eksterne dermale dosis beregnes som:

$$D_{der} = \frac{L_{der} \cdot A_{skin} \cdot n}{BW},$$

hvor  $A_{skin}$  er overfladen af huden der er i kontakt med tøjet,  $F_{contact}$  er andelen af tøjet i kontakt med huden (=1),  $n$  er antal kontakter med tøjet pr. dag (=1),  $T_{contact}$  er kontakttiden per kontakt (24h) og  $BW$  er legemsvægten for personen, der benytter tøjet.

Forklaring til parametrene er givet i tabel 10 sammen med enhederne for de givne parametre.

**TABEL 10**  
 FORKLARING TIL INPUT PARAMETRE TIL DERMAL EKSPONERINGSSCENARIER .

Input parameter	Beskrivelse	Enhed
$Q_{\text{prod}}$	Mængde produkt	mg
$F_{\text{Cprod}}$	Vægtandel af stoffet i produktet	mg/mg produkt
$F_{\text{Cmigr}}$	Rate (andel) af stoffet, der migrerer til huden per tidsenhed	mg/mg/timer/dag
Migr.	Mængde af stoffet, der migrerer til huden per overfladeenhed og tidsenhed	mg/cm <sup>2</sup> /timer/dag
$F_{\text{contact}}$	Andel i kontakt med huden (default = 1)	cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup>
$T_{\text{contact}}$	Kontaktens varighed	timer/dag
$A_{\text{skin}}$	Areal af kontaktområdet mellem product og hud	cm <sup>2</sup>
$C_{\text{der}}$	Dermal koncentration af stoffet på huden	mg/cm <sup>3</sup>
BW	Legemsvægt	kg
n	Gennemsnitligt antal hændelsers per dag	d-1
Output-parameter	Beskrivelse	Enhed
$L_{\text{der}}$ (dermal load)	Forventet dermal belastning af huden på baggrund af migration	mg/cm <sup>2</sup>
$D_{\text{der}}$ (dermal dose)	Ekstern dermal dosis per dag and legemsvægt	mg/kg lgv/d

Der beregnes eksponering for et scenarie for børn på 2-3 år (12,3 kg) og en voksen mand (70 kg). Arealet af eksponeret hud (tabel 11) er beregnet på baggrund af tallene i tabel 10.

**TABEL 11**  
 ANTAGELSER VEDR. EKSPONERET HUDAREAL ( $A_{\text{SKIN}}$ ) OG VARIGHED AF HUDKONTAKT ( $T_{\text{CONTACT}}$ ).

Tøjkategori	Materiale	Aldersgruppe	Kropsdel	$A_{\text{skin}}^*$ cm <sup>2</sup>	$T_{\text{contact}}$ timer
Skjorte, herre	<i>Bomuld</i>	Voksen	Overkrop og arme	7.970	24
Undertrøje, barn	<i>Uld</i>	Barn, 2-3 år	Overkrop	2.350	24
Underkjole, dame	<i>Silke</i>	Voksen	Overkrop og lår	6.680	24
Undertrøje, dame	<i>Uld/silke</i>	Voksen	Overkrop	4.957	24

\* Baseret på Nordisk Råd (2012) "Existing Default Values and Recommendations for Exposure Assessment". TemaNord 2012:505. ISBN 978-92-893-2316-1. Barn: US EPA (2011): Child-specific exposures handbook.

Parametre anvendt i beregningen er vist i tabel 12.

**TABEL 12**  
PARAMETRE ANVENDT TIL BEREGNING AF DERMALE ELSPONERINGSSCENARIER.

Parameter		Værdi Herreskjor- te Formaldehyd	Værdi Undertrøje, barn Formaldehyd	Værdi Undertrøje, barn Permethrin	Kilde
Total mængde som migrerer til sved, mg/cm <sup>2</sup> pr 24 timer	Migr <sub>Total</sub>	0,00031	0,00003	0,00075	Baseret på måling af migrationen over 24 timer
Migration til sved, mg/cm <sup>2</sup> /t	Migr.	0,13×10 <sup>-4</sup>	0,13×10 <sup>-5</sup>	0,31×10 <sup>-4</sup>	Beregnet på basis af den totale migration divideret med 24 timer
Koncentration i sved, mg/kg	Konc <sub>Sved</sub>	1,42*	0,2*	1,94	Beregnet eller målt konc. i sved
Kontaktens varighed, t	T <sub>contact</sub>	24 timer	24 timer	24 timer	Estimeret eksponeringstid
Andel af overfladen i kontakt med huden, cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup>	F <sub>contact</sub>	1	1	1	Default – 1 cm <sup>2</sup> hud berører 1 cm <sup>2</sup> af tøjet
Overflade af eksponeret hud, cm <sup>2</sup>	A <sub>skin</sub>	7.970	2.350	2.350	Nordisk Råd, 2012
Kropsvægt, kg	BW	70	12,3	12,3	Kropsvægt af et 2-3 år gammelt barn
Hændelser per dag	n	1	1	1	Antagelse: 1 hændelse per dag (24 timer)

\* Beregnet fra koncentration i tøj efter migration

På baggrund af tallene i Tabel12 kan den eksterne dermale dosis beregnes som vist i det følgende.

#### Formaldehyd:

Eksponering fra formaldehyd i skjorte, voksen mand:

$$D_{der} = \frac{Migr \cdot T_{contact} \cdot F_{contact} \cdot A_{skin} \cdot n}{BW} = \frac{0,000013 \frac{mg}{cm^2 \cdot t} \cdot 24 t \cdot 1 \cdot 7970 cm^2 \cdot 1}{70 kg} = 0,035 \frac{mg}{kg} lgv/dag$$

Eksponering fra formaldehyd i undertrøje, barn:

$$D_{der} = \frac{Migr \cdot T_{contact} \cdot F_{contact} \cdot A_{skin} \cdot n}{BW} = \frac{0,0000013 \frac{mg}{cm^2 \cdot t} \cdot 24 t \cdot 1 \cdot 2350 cm^2 \cdot 1}{12,3 kg} = 0,0060 \frac{mg}{kg} lgv/dag$$

#### Permethrin:

Eksponering fra permethrin i undertrøje, barn:

$$D_{der} = \frac{Migr \cdot T_{contact} \cdot F_{contact} \cdot A_{skin} \cdot n}{BW} = \frac{0,000031 \frac{mg}{cm^2 \cdot t} \cdot 24 t \cdot 1 \cdot 2350 cm^2 \cdot 1}{12,3 kg} = 0,14 \frac{mg}{kg} lgv/dag$$

### 4.3.2 Anden eksponering

Dermal eksponering anses for at være den væsentligste eksponeringsvej i relation til brugsfasen for biocidholdigt tøj og de konkret testede beklædningsgenstande. Oral eksponering må antages at kunne forekomme i forbindelse med visse beklædningsgenstande til børn under 3 år, men er ikke medtaget her, da tøjet var kropsnært og ikke umiddelbart tilgængeligt for oral eksponering. Der er derfor ikke udført migrationstest til kunstigt spyt. Mængden af biocid, der kan forventes at afdampe fra tøjet afhænger af bindingen til tekstilfibrene og samt andre forhold som temperatur og luftfugtighed. Afdampningen forventes dog at være begrænset, og det er derfor ikke prioriteret at udføre afdampningsforsøg inden for rammerne af dette projekt. Der er i stedet udført et worst case estimat af risikoen forbundet med inhalation af formaldehyddampe fra en undertrøje til børn.

### 4.4 Sundhedsmæssig risikovurdering

Den sundhedsmæssige risikovurdering foretages ved at sammenligne den beregnede eksponering i et realistisk "worst case" scenarie med det afledte nuleffektniveau, DNEL (Derived No Effect Level), som angiver det eksponeringsniveau, under hvilket der ikke vil forventes sundhedsmæssige effekter.

I forbindelse med kontaktallergi foretages en sammenligning af den målte koncentration i kunstigt sved med viden om niveauer for induktion og elicitering af allergi hos mennesker.

For andre endpoints er risikovurderingen i dette projekt baseret på NOAEL(C) (No Observed Adverse Effect Level), der stammer fra den kritiske effekt.

DNEL værdien fastsættes på baggrund af NOAEL korrigeret med en række forskellige korrektionsfaktorer. De korrektionsfaktorer, der skal anvendes, vil afhænge af kvaliteten og relevansen af det studie, NOAEL er baseret på. Ud fra denne udregnes den endpoint-specifikke DNEL værdi (ECHA, November 2012 – R8).

Den endpoint-specifikke DNEL (dvs. at værdien er fastsat i forhold til bestemte organer, hvor der ses effekter) er fastsat på baggrund af følgende formel:

$$\text{Endpoint – specific DNEL} = \frac{NOAEL_{corr}}{AF_1 \times AF_2 \times \dots \times AF_n} = \frac{NOAEL_{corr}}{\text{Overall AF}}$$

NOAEL<sub>corr</sub> er den korrigerede NOAEL-værdi, dvs. den nøje udvalgte NOAEL-værdi som DNEL-værdien udregnes på baggrund af (NOAEL corrected, R8).

De anvendte korrektionsfaktorer fremgår af tabellen nedenfor. Korrektionsfaktorerne er fastsat efter principperne for default faktorer i REACH vejledningen.

Der korrigeres endvidere, såfremt indtagelsesvejen for den valgte NOAEL-værdi afviger fra eksponeringsscenariet.

**TABEL13**  
DEFAULT KORREKTIONSFAKTORER ANVENDT VED FASTSÆTTELSE AF DNEL

Parameter	Værdi	Korrektionsfaktor
Mellem arter (inter-species)	Allometrisk skalering. Korrektion for forskelle i metabolsk rate pr. kg kropsvægt.	AF: 1,4 for hunde
Mellem arter (inter-species)	Resterende forskelle mellem arter	2,5
Indenfor arten (intraspecies)	Forskelle mellem individer	10

#### 4.4.1 Formaldehyd

##### 4.4.1.1 Kontaktallergi

I forbindelse med den sundhedsmæssige vurdering af formaldehyd, tages udgangspunkt i de fundne niveauer på 200 – 300 ppm i kosmetik forbundet med induktion af hudallergi ved udsættelse for formaldehyd. Med hensyn elicitering er der foreslået niveauer på mellem 30 ppm (w/w) vandig opløsning ved lappetest til 60 ppm (w/w) for produkter med indhold af formaldehyd.

Som det fremgår af analyseresultaterne, blev formaldehyd fundet i koncentrationer op til 23 mg/kg i de undersøgte produkter. Den højeste koncentration fundet i et produkt til børn var 4 mg/kg i en undertrøje.

Migrationsraterne for formaldehyd målt for de fem udvalgte produkttyper lå mellem  $0,13 \times 10^{-5}$  og  $0,13 \times 10^{-4}$  mg/cm<sup>2</sup>/time svarende til totale doser mellem 0,0001 og 0,00031 mg/cm<sup>2</sup> i løbet af 24 timers eksponeringstid. Der er ikke gennemført analyser, der viser, hvordan migrationsraten ændres over tid, og om raten vil være faldende og dermed også allergirisikoen.

Den højeste migrationsrate på  $0,13 \times 10^{-4}$  mg/cm<sup>2</sup>/time er fundet i test af en herreskjorte i bomuld. Den tilsvarende koncentration i sved beregnet på baggrund af koncentration i tøj efter migration var 1,42 mg/kg (1,42 ppm). Sammenlignes denne koncentration med de estimerede niveauer for induktion og elicitering på henholdsvis 200-300 ppm og 30 ppm formaldehyd ses at den beregnede koncentration i sved er mere end en faktor 20 under den grænse på 30 ppm (0,0030%) som antages at kunne udløse en allergisk reaktion hos en sensibiliseret person og mere end en faktor 100 under den grænse, som antages at kunne fremkalde allergi hos ikke- sensibiliserede personer. Dermed må det antages, at indholdet af formaldehyd og migrationen fra de analyserede beklædningsgenstande alene ikke udgør en risiko i forbindelse med fremkaldelse af allergi eller udløsning af eksisterende allergi.

##### 4.4.1.2 Lokale effekter

I registreringsdossieret på ECHAs hjemmeside har anmelderen angivet en DNEL på 0,012 mg/cm<sup>2</sup> (AF = 3) for lokale effekter ved dermal eksponering over lang tid. Der er dog ikke nærmere redegjort for denne beregning.

Risikokarakteriseringsratioen beregnet på denne baggrund bliver 0,06 og er således udtryk for, at der ikke anses for at være en risiko for lokale effekter ved langs tids eksponering.

$$RCR = \frac{\text{Eksponering}}{DNEL} = \frac{0,0003 \text{ mg/cm}^2}{0,012 \text{ mg/cm}^2} = 0,0025 < 1$$

##### 4.4.1.3 Anden eksponering

Beregnes koncentrationen i luften fra et worst-case scenarie, hvor al formaldehyden afdamper fra den barneundertrøje med størst indhold af stoffet ( $F_{c_{prod}}$ ) og afdampningen foregår til et rum på 20 m<sup>3</sup> ( $V_{room}$ ), fås følgende concentration i indåndingsluften for en undertrøje med en vægt på 200 g ( $Q_{prod}$ ):

$$C_{inh} = \frac{Q_{prod} \cdot F_{c_{prod}}}{V_{room}} = \frac{200 \text{ g} \cdot 23 \frac{\text{mg}}{1000 \text{ g}}}{20 \text{ m}^3} = 0,0023 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

Beregnes risikokarakteriseringsratioen på baggrund af denne koncentration og den laveste DNEL-værdi angivet i registreringsdossieret for formaldehyd for den generelle befolkning ved indånding over lang tid (lokale effekter) på 0,1 mg/m<sup>3</sup>, fås følgende resultat:

$$RCR = \frac{\text{Eksponering}}{DNEL} = \frac{0,0023 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}}{0,1 \text{ mg/m}^3} = 0,023 < 1$$

Dette resultat indikerer, at der ikke kan antages at være en risiko forbundet med eksponering af formaldehyd fra undertrøjen alene. Det skal dog understreges, at eventuel afdampning fra formaldehydholdigt tøj vil bidrage til den samlede eksponering for stoffet i indeklimaet.

#### 4.4.2 Permethrin

##### 4.4.2.1 Systemiske effekter

Af analyseresultaterne fremgår det, blev permethrin blev fundet i en enkelt prøve, en undertrøje til børn, i en koncentration på 367 mg/kg, og koncentrationen i sved blev målt til 1,94 mg/kg.

DNEL beregnes på baggrund en NOAEL på 5 mg/kg lgv/dag baseret på effekter på binyrerne set ved oralt indtag af permethrin i hunde.

Den samlede korrektionsfaktor fastsættes til 35 på baggrund af en faktor på 2,5 for generelle interspecies forskelle, 1,4 for allometrisk skalering mellem hund og mennesker og 10 for intraspecies forskelle.

Dermed bliver DNEL for permethrin 0,14 mg/kg lgv/dag (NOAEL/AF) uden korrektion for dermal absorption. Denne værdi sammenlignes med den højest estimerede dermale dosis på

$$D_{der} = \frac{L_{der} \cdot A_{skin} \cdot n}{BW} = 0,035 \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ lgv/dag}$$

$$RCR = \frac{\text{Eksponering}}{DNEL} = \frac{0,035 \text{ mg/kg lgv/dag}}{0,14 \text{ mg/kg lgv/dag}} = 0,25 < 1$$

Korrigeres for en dermal absorption på 5,7% under antagelse af 100 % absorption via oralt indtag (NOAEL baseret på et oralt studie) fås en korrigeret NOAEL på 87,7 og den afledte DNEL bliver således 2,5. Dette resulterer i en RCR på 0,014. Indholdet af permethrin og migrationen fra de analyserede beklædningsgenstande alene må således antages ikke at udgøre en risiko i forbindelse med fremkaldelse af allergi eller udløsning af eksisterende allergi hos hverken børn eller voksne.



# 5. Miljøvurdering

## 5.1 Indledning

Miljøvurderingen i det følgende er udført på baggrund af resultaterne af kortlægningen af biocidaktivstoffer anvendt i forbindelse med transport og oplagring af tøj samt den efterfølgende kemiske karakterisering og testning af indkøbte tøjprøver inden for forskellige kategorier.

Den mere detaljerede vurdering omfatter kun de to biocidaktivstoffer, der er påvist ved de kemiske analyser, mens der gennemføres en overordnet miljøvurdering af de gasser, der benyttes til desinficering af transportcontainere, men ikke har indgået i analyseprogrammet fordi det blev vurderet, at de ville være gasset af inden tøjet nåede frem til forbrugerne.

## 5.2 Miljøegenskaber for de påviste biocider

I dette afsnit gennemgås de væsentligste miljøegenskaber for de biocidaktivstoffer, der er påvist i de indkøbte tøjprøver (formaldehyd og permethrin), og de vigtigste aktivstoffer, der vides at blive benyttet til gasning af containere i forbindelse med transport af tøj fra produktionsland til forbrugsland (methylbromid, sulfuryldifluorid og phosphin).

### 5.2.1 Formaldehyd

#### 5.2.1.1 Opførsel og skæbne i miljøet

Formaldehyd er ved stuetemperatur en farveløs gas med en skarp lugt, der fryser ved -19 til -21 grader (Environment Canada, 2001). Stoffets damptryk er højt, 516 kPa ved 25 °C, men det har tillige en høj vandopløselighed på mellem 400 og 550 g/liter ved 25 °C. Heraf kan udledes en Henry's Lov konstant,  $H$ , på 0,022-0,034 Pa · m<sup>3</sup>/mol, hvilket indikerer en ret moderat tilbøjelighed til fordampning fra vand. Dette indebærer altså, at formaldehyd i vandig opløsning, der f.eks. udledes gennem et spildevandssystem, i overvejende grad vil forblive i vandfasen (NICNAS, 2006).

Formaldehyd har baktericid virkning, men ved lave koncentrationer i vand er stoffet let bionedbrydeligt med f.eks. 90 % nedbrydning i løbet af 28 dage i en standard OECD closed bottle test og mellem 57-99 % fjernelse i biologiske renseanlæg. Stoffet nedbrydes til gengæld ikke abiotisk ved hydrolyse. Den estimerede halveringstid i overfladevand er 1-7 dage og i grundvand fra 2-14 dage. Halveringstiden både i ikke-akklimeret slam og i jord (aerob) er estimeret til 1-7 dage (NICNAS, 2006).

Bioakkumulering af formaldehyd vurderes ikke som sandsynlig da den maksimale oktanol-vand fordelingskoefficient er bestemt til 0,35 (Environment Canada, 2001).

I atmosfæren sker den væsentligste transformation af formaldehyd ved fotonedbrydning. Formaldehyd absorberer stråling i UV-båndet fra mindre end 290 nm til 340 nm og danner ved sin spaltning molekylært hydrogen og kulmonoxid. Halveringstiden ved direkte fotonedbrydning i atmosfæren er ca. 4 timer. Der findes også en sekundær reaktionsvej, hvorved stoffet omdannes til hydroperoxyradikaler og kulmonoxid (NICNAS, 2006). Formaldehyd er en vigtig precursor til smogdannelse i byer. På grund af sin høje vandopløselighed kan formaldehyd udvaskes fra atmosfæren med regn, gerne i form af myresyre og hydrogenperoxid (brintoverilte) (NICNAS, 2006).

### 5.2.1.2 Effekter i miljøet

Indvirkningen af formaldehyd på vandlevende organismer er stort set kun undersøgt i korttidsforsøg, hvilket antages at være begrundet i stoffets hurtige nedbrydning i akvatiske miljøer. Hverken IPCS/INCHEM (1989), OECD (2002) eller Environment Canada (2001) rapporterer således om længerevarende effektundersøgelser, men angiver kun data for akut-/korttidsforsøg.

NICNAS (2206) har sammenfattet de mest følsomme endpoints for en række taksonomiske grupper og trofiske niveauer af vandorganismer, se tabel 14.

NICNAS refererer også til kroniske test (7 dage) med vandloppen *Cerodaphnia dubia*, der har givet en laveste NOEC = 1 mg/l, men resultaterne anvendes ikke af NICNAS i den videre risikokarakterisering, formentlig fordi originalstudiet ikke er tilgængeligt, men kun findes omtalt i en review-artikel. Studiet omtales også i registreringsdossieret for formaldehyd på det europæiske kemikalieagentur ECHAs hjemmeside<sup>7</sup>, hvor det konkluderes: "Overall, there is no reliable test available on the chronic toxicity to invertebrates with formaldehyde as test substance".

**TABEL 14**  
LAVESTE EFFEKTKONCENTRATIONER AF FORMALDEHYD OVER FOR EN RÆKKE GRUPPER AF VANDLEVENDE ORGANISMER (FRA NICNAS, 2006).

Organismegruppe	Art	Endpoint	Værdi (mg/l)
Fisk	<i>Morone saxatilis</i>	96 h LC50	16,9
Invertebrater	<i>Daphnia pulex</i>	96 h EC50	5,8
Alger	Grønalg, ferskvand	*	-
Amfibier	<i>Rana pipiens</i>	72 h LC50	8,7
Mollusker	<i>Corbicula</i> sp.	96 h EC50	35

\*) Ingen pålidelige data.

Den laveste rapporterede akutte EC50/LC50-værdi hos vandlevende organismer er således en EC50 = 5,8 mg/l for ferskvandsloppen *Daphnia pulex*.

Der er ikke identificeret økotoxikologiske effektdata for relevante jordlevende organismer, men formaldehyd bruges som desinfektionsmiddel med effekt på mikroorganismer og nematoder ved relativt høje koncentrationer. Et eksponeringsniveau på 2 ppm gasformig formaldehyd var således effektivt over for en række jordlevende svampe, mens 66 mg/dm<sup>3</sup> i vandig opløsning effektivt kontrollerede nematoder i sphagnum (Environment Canada, 2001).

Formaldehyd har ingen miljøklassificering, men der er i Bekendtgørelse nr. 1022 (2010)<sup>8</sup> fastsat et nationalt dansk miljøkvalitetskrav for stoffet i overfladevand på 9,2 µg/L (tilføjet den naturlige baggrundskoncentration) og et tilhørende krav for korttidspåvirkninger på 46 µg/L.

### 5.2.2 Permethrin

#### 5.2.2.1 Opførsel og skæbne i miljøet

Teknisk permethrin er en såkaldt racemisk blanding af to optiske isomere (cis- og trans-) af molekylet, som har lidt forskellige egenskaber. Blandingen er en tyktflydende gulbrun væske med smelte-

<sup>7</sup> [http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9daa7594-c409-oedo-eo44-00144f67d249/DISS-9daa7594-c409-oedo-eo44-00144f67d249.html](http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9daa7594-c409-oedo-eo44-00144f67d249/DISS-9daa7594-c409-oedo-eo44-00144f67d249_DISS-9daa7594-c409-oedo-eo44-00144f67d249.html)

<sup>8</sup> Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 1022 af 25.08.2010 om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer og havet.

punkt 31-35 °C og kogepunkt 220 °C (USEPA, 2009). Stoffet har en meget lav vandopløselighed, der af USEPA (2009) angives til 0,21 mg/l og i Competent Authority Report for permethrin (EU Commission, 2012) så lav som <0,00495 mg/l ("virtually insoluble"), begge ved 20 °C. Damptrykket er lavt,  $2,16 \times 10^{-6}$  Pa ved 20 °C og dette, sammen med en Henry's Lov konstant mellem  $0,46 \times 10^{-2}$  og  $>4,5 \times 10^{-2}$  Pa·m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>, indikerer en meget lav tilbøjelighed til fordampning. Stoffet har en Log Pow på 4,67 og dermed en ret høj opløselighed i fedtvæv, hvilket indikerer et potentiale for bioakkumulering. Der foreligger dog studier, der viser en ret hurtig udskillelse af stoffet fra fisk (EU Commission, 2012).

Permethrin er ikke let bionedbrydeligt, men dog fundet at kunne bionedbrydes over længere tid (inherent biodegradability). Der er fundet en halveringstid (DT<sub>50</sub>) i aerobe vand/sediment systemer ved 25 °C på 63,7 dage (cis-isomer) og 27,3 dage (trans-isomer) (svarer til hhv. ca. 180 og 77 dage ved 12 °C). I et andet forsøg med vand/sediment fra hhv. et vandløb og en sø er der beregnet meget hurtigere nedbrydningstider (første ordens DT<sub>50</sub>-værdier på hhv. ca. 27 og 47 dage ved 12 °C). Nedbrydningen under anaerobe forhold foregår noget langsommere. Forsvinding fra vandfasen sker hurtigt, dvs. med DT<sub>50</sub> mellem 1,3 – 3,1 dage (EU Commission, 2012).

Mht. abiotisk nedbrydning i vand er stoffet stabilt over for hydrolyse og det er også fundet at være langsomt nedbrydeligt ved fotolyse (EU Commission, 2012).

Der er rapporteret en målt BCF (biokoncentreringsfaktor) for permethrin i fisk på 570 l/kg i et studie, hvor halveringstiden for udskillelse af stoffet var 4-5 dage, mens mere end 80 % var udskilt efter 14 dage. Stoffet anses på den baggrund ikke for at være væsentligt bioakkumulerbart (European Commission, 2012).

I jord under aerobe forhold er permethrin fundet at blive omsat med moderat hastighed, der er i pålidelige forsøg rapporteret om DT<sub>50</sub>-værdier mellem 77 og 141 dage ved 12 °C med en gennemsnitsværdi på 106 dage. Cis-isomeren nedbrydes langsommere end trans-isomeren (EU Commission, 2012).

Som tidligere nævnt vurderes der ikke at ske nogen betydende fordampning af permethrin til atmosfæren og stoffet er desuden beregnet at blive nedbrudt så tilpas hurtigt i dette miljøcompartment, at atmosfærisk langtransport ikke er sandsynlig (EU Commission, 2012).

#### 5.2.2.2 Effekter i miljøet

EU Commission (2012) angiver følgende valide endpoints for giftighed af permethrin over for vandlevende organismer i akut-/korttidforsøg:

- Fisk, akut LC<sub>50</sub> = 0,0051 mg/l
- Dafnier, akut EC<sub>50</sub> = 0,00127 mg/l
- Alger, korttids EC<sub>50</sub>: ikke bestemt sikkert, højere end vandopløseligheden.

Permethrin har således høj akut giftighed over for vandorganismer. Også giftigheden ved længere eksponering (kronisk giftighed) er høj, der er således rapporteret om en laveste NOEC = 0,000047 mg/l (4,7 ng/l) i reproduktionstest med *Daphnia*. I test med sedimentlevende organismer er der fundet en LC<sub>50</sub> = 2,11 mg/kg og en NOEC = 0,1 mg/kg. Metabolitterne af permethrin, DCVA og PBA, er meget mindre giftige end moderstoffet (EU Commission, 2012).

Den engelske rådgivende komité for vandrammedirektivet (UKTAG) har foreslået et langtids EQS for permethrin i ferskvand på 0,001 µg/l = 1 ng/l (UKTAG, 2012).

I det terrestriske miljø er permethrin (som er et insekticid) især fundet at være giftigt over for insekter, heriblandt bier. Det er derimod ikke særlig giftigt over for jordlevende makroorganismer som

regnorme (EC<sub>50</sub> = 371 mg/kg), mikroorganismer i jorden eller planter. Også i jordmiljøet er metabolitterne DCVA og PBA fundet at være mindre giftige end permethrin selv (EU Commission, 2012).

Der vurderes ikke at være risiko for fødekædeeffekter (secondary poisoning) af permethrin (EU Commission, 2012).

Permethrin er mht. miljøegenskaber klassificeret N (miljøfarlig) med risikosætningerne R50/53 (Meget giftig for organismer der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet). Stoffet er ikke et PBT-stof (Persistent, Bioakkumulerbart, Toksisk stof) da det ikke opfylder B-kriteriet og det er heller ikke at betragte som vPvB da det hverken opfylder vP-kriteriet eller vB-kriteriet (EU Commission, 2012).

### **5.2.3 Biocidgasser**

De vigtigste biocidgasser, der jf. kortlægningen (kapitel 2) vides at blive benyttet til gasning af containere er methylbromid, sulfuryldifluorid og phosphin (hydrogenphosphid). Særligt synes brugen af methylbromid at være udbredt. Disse stoffer afgives især ved åbning/udluftning af containerne til atmosfæren, hvor de hurtigt vil blive fortyndet ved opblanding med luftmasserne til koncentrationer, således at giftvirkning ikke vurderes at ville forekomme. Derfor er der i dette afsnit fokuseret på stoffernes skæbne i atmosfæren og virkningsrelaterede egenskaber som ozonnedbrydningspotentiale og drivhuseffekt.

#### **5.2.3.1 Methylbromid**

Methylbromid har høj akut giftighed over for vandorganismer og er skadeligt for ozonlaget. Det er klassificeret som N;R50 (meget giftigt for organismer, der lever i vand) og N;R59 (skadeligt for ozonlaget). Methylbromid anses ikke for at være en drivhusgas.

Methylbromid er optaget på Montreal Protokollens liste over ozonlagsnedbrydende stoffer og er reguleret efter protokollens Artikel 2H, hvoraf det fremgår, at udfasning af stoffet blev påbegyndt i 2005 og skal være fuldstændig tilendebragt per 1. januar 2015. Det er dog således, at brugen af methylbromid til gasning af containere med desinfektionsformål er undtaget fra protokollens udfasningskrav (the QPS-Exemption (QPS = Quarantine and PreShipment uses). Ifølge protokollens Annex E har methylbromid et Ozone-Depleting Potential på 0,6 (ift. referencestoffet CFC-11 = 1) (UNEP, 2013).

#### **5.2.3.2 Sulfuryldifluorid**

Sulfuryldifluorid har ingen miljømæssig klassifikation, men vides at være en drivhusgas med et Global Warming Potential (GWP), der er 4000-5000 højere end kuldioxid (Wikipedia, 2013). Da de anvendte mængder af sulfuryldifluorid imidlertid er forsvindende ift. kuldioxid vurderer EU Commission (2009), at dette ikke har nogen praktisk betydning. Stoffet har ingen ozonlagsnedbrydende virkning.

#### **5.2.3.3 Phosphin**

Phosphin (phosphortrihydrid) er klassificeret som N;R50, meget giftig for organismer der lever i vand. Det er hverken en drivhusgas eller et ozonlagsnedbrydende stof.

## **5.3 Eksponering af miljøet**

Eksponeringsvurderingen tager som sundhedsvurderingen udgangspunkt i tekstiler forstået som beklædningsgenstande. Af hensyn til vurderingen af eksponering af mennesker er der mht. produktindkøb og -analyser fokuseret på beklædning, der bæres kropsnært (t-shirts undertøj, nattøj, skjorter, bukser), mens der til miljøeksponeringen medregnes alle beklædningsgenstande, der rengøres ved vask (dvs. tøj, der typisk bliver sendt til rensning indgår ikke i vurderingen). Tøjevask

vurderes at være langt den væsentligste kilde til eksponering af miljøet med biocider i tøj (som forbrugerprodukt).

Desuden er gasformige biocider, der benyttes til gasning af transportcontainere, identificeret som principielt værende en kilde til eksponering af miljøet med biocider (men ikke i forhold til forbrugere). Derfor er der også foretaget en overordnet vurdering af denne type miljøeksponering.

### 5.3.1 Eksponering via spildevand

#### 5.3.1.1 Beregningsmetode

I relation til brugsfasen for biocider i tøj (beklædning) er tøjvask og dermed hus-/byspildevand identificeret som den væsentligste kilde og distributionsvej til eksponering af miljøet. I det følgende beskrives metoden, der er benyttet til beregning af miljøeksponering hidrørende fra tilførsler til spildevand som grundlag for eksponeringsdelen af miljørisikovurderingen af biocider i tøj.

Ved tøjvask hos forbrugere udledes det brugte vaskevand med biocidindhold i altovervejende grad til det offentlige spildevandssystem gennem hvilket det transporteres til et renseanlæg, hvor der dels vil ske en omsætning af det biocide aktivstof og dels en fordeling af aktivstoffet mellem vandfasen og faststoffasen (slammet). Det rensede spildevand udledes til overfladevand, typisk en å eller havet nær kysten, mens slammet enten forbrændes, omdannes til andre produkter eller udbringes på jord (oftest landbrugsjord).

I henhold til retningslinjerne i EU for miljøvurdering af kemiske stoffer, som udmøntet i det europæiske kemikalieagentur ECHAs "Guidance on Environmental Exposure Estimation" Guidance R.16; afsnit, R.16.5.5.4), benyttes der til vurderingen af miljøeksponeringen fra tøjvask et standard EU renseanlæg, dvs. et anlæg med en kapacitet på 10.000 PE (personækvivalenter). Hver PE hidrager med 200 liter spildevand/dag og 0,11 kg slam/dag. Dvs. samlet for et renseanlæg af denne størrelse hhv. 2.000.000 liter spildevand/dag og 1.100 kg slam/dag.

I den aktuelle sammenhæng er de 10.000 PE antaget at være fordelt på 2.500 husstande, hver bestående af fire personer.

Den daglig udledning af biocider med spildevand fra en standard husstand/familie beregnes for hvert enkelt biocidaktivstof ved følgende formel:

*Daglig udledning af "Biocid X" fra tøjvask per husstand =*

Antal maskinvaske/dag \* Mængde (vægt) af tøj/vask \* Andel (%) af tøjet, der indeholder Biocid X \* Andel (%) af Biocid X i det behandlede tøj \* Andel (%) af Biocid X, der afgives/vask.

De i ovenstående formel indgående faktorer fastsættes som følger til en indledningvis "**worst case**"-beregning og forfines efterfølgende i nødvendigt omfang (se afsnit 5.3.1.2):

- Antal maskinvaske/dag sættes = 1 (dvs. i alt 2500 vaske/dag til et 10.000 PE renseanlæg)
- Mængde (vægt) af tøj/vask sættes som gennemsnit = 6 kg
- Andel (%) af tøjet, der indeholder Biocid X beregnes for to scenarier, hhv. for et absolut "worst case"-scenarie, hvor alt tøjet (100 %) antages at indeholde biocid og stofspecifikt på basis af resultatet af de udførte analyser.
- Andel (%) af Biocid X i det behandlede tøj: Stofspecifikt på basis af resultatet af de udførte analyser. I beregningen anvendes medianværdien fordi en eventuel, enkelt ekstremværdi ville få for stor indflydelse hvis man benyttede et simpelt gennemsnit som grundlag.

- Andel (%) af Biocid X, der afgives/vask: Det antages som "worst case", at afgivelsen fra tøj er den samme hver gang og svarer til den afgivelse, der er fundet ved de udførte vasketest. Dette worst case scenarie svarer til, at der altid er tale om nyt tøj, som vaskes.

### **Trinvis estimering af eksponering**

Med udgangspunkt i den angivne beregningsformel gennemføres, i tråd med de generelle principper for kemisk risikovurdering ("tiered approach"), en trinvis estimering af miljøeksponeringen idet der først (Trin 1) foretages en beregning ud fra de ovenfor angivne, meget konservative forudsætninger. Hvis den efterfølgende risikovurdering, hvor eksponeringen sammenholdes med giftigheden af stoffet, viser, at risikoen under disse forudsætninger er uacceptabel, gentages eksponeringsberegningen med mere realistiske forudninger, hvorefter der foretages en ny risikovurdering (osv.).

#### **5.3.1.2 Estimering af miljøeksponering for formaldehyd og permethrin**

De to biocider, der er identificeret i de 34 undersøgte tøjprøver, er baktericidet formaldehyd og insektmidlet permethrin.

Herunder angives for de to stoffer eksponeringsberegningerne på trin 1 og deres resultater, mens eventuelle forfinede beregninger (Trin 2 osv.) er beskrevet i afsnit 5.4.1 (riskovurderingen for udlødnings med spildevand).

#### **Formaldehyd – Trin 1**

Formaldehyd blev påvist i 7 ud af 34 prøver svarende til 20 %. Mediankoncentrationen i tøjet før vask var 14 mg/kg og efter vask 5 mg/kg (hvis restindhold i tøjet mindre end detektionsgrænsen som "worst case" sættes lig detektionsgrænsen), dvs. den udvaskede mængde udgjorde 9 mg/kg som medianværdi.

Heraf fås følgende dagligt udvaskede mængde formaldehyd per husstand:

$$\text{Mængde} = 1 \times 6 \text{ kg tøj} \times 0,2 \times 9 \text{ mg/kg tøj} = 10,8 \text{ mg formaldehyd/husstand/dag.}$$

Hvis alt tøjet, dvs. 100 %, havde indeholdt formaldehyd i samme mængde ville den udvaskede mængde have været 5 gange så høj, dvs. 54 mg formaldehyd/husstand/dag.

Den samlede mængde formaldehyd til et renseanlæg på 10.000 PE svarende til 2500 husstande kan da for de to scenarier (20 % og 100%) udregnes til hhv.  $2500 \times 10,8 \text{ mg} = 27.000 \text{ mg/dag}$  og  $2500 \times 54 \text{ mg} = 135.000 \text{ mg/dag}$ .

Heraf fås en indløbskoncentration af formaldehyd til renseanlægget på hhv.  $27.000/2.000.000 \text{ mg/l} = 0,0135 \text{ mg/l}$  og  $135.000/2.000.000 \text{ mg/l} = 0,0675 \text{ mg/liter}$ .

Hvis der regnes med en fjernelse på 80 % i renseanlægget (pga. hurtig nedbrydning ved koncentrationer under grænsen for baktericid effekt) (NICNAS, 2006, p. 47) fås udløbskoncentrationer på hhv.  $0,0027 \text{ mg/l}$  og  $0,0135 \text{ mg/l}$ .

#### **Permethrin – Trin 1**

Permethrin blev påvist i 2 ud af 34 prøver svarende til 6 %. Koncentrationen i den ene tøjprøve, der kunne testes, var før vask 367 mg/kg og efter vask 256 mg/kg, dvs. den udvaskede mængde udgjorde 111 mg/kg (30 %).

Heraf fås følgende dagligt udvaskede mængde permethrin per husstand:

$$\text{Mængde} = 1 \times 6 \text{ kg tøj} \times 0,06 \times 111 \text{ mg/kg tøj} = 40 \text{ mg permethrin/husstand/dag.}$$

Hvis alt tøjet, dvs. 100 %, havde indeholdt permethrin i samme mængde ville den udvaskede mængde have været 666 mg formaldehyd/husstand/dag.

Den samlede mængde permethrin til et renseanlæg på 10.000 PE svarende til 2500 husstande kan da for de to scenarier (6 % og 100%) udregnes til hhv.  $2500 \times 40 \text{ mg} = 100.000 \text{ mg/dag}$  og  $2500 \times 666 \text{ mg} = 1.650.000 \text{ mg/dag}$ .

Heraf fås en indløbskoncentration af permethrin til renseanlægget på hhv.  $100.000/2.000.000 \text{ mg/l} = 0,05 \text{ mg/l}$  og  $1.650.000/2.000.000 \text{ mg/l} = 0,825 \text{ mg/liter}$ .

Hvis der regnes med en fjernelse på 80 % i renseanlægget (primært forårsaget af sorption til slamfasen) (EU Commission, 2012) fås udløbskoncentrationer på hhv. 0,01 mg/l og 0,165 mg/l.

### 5.3.2 Eksponering via atmosfæren

Den potentielle samlede miljøeksponering via atmosfæren (dvs. i globalt perspektiv) er den totale mængde af et gasformigt biocidaktivstof, der tilføres transportcontainere mhp. desinfektion, idet hele mængden vurderes at blive afgivet til atmosfæren enten i forbindelse med selve biocidbehandlingen i oprindelseslandet, under transporten eller ved udluftningen i bestemmelseslandet.

For så vidt angår tøj importeret til Danmark drejer det sig om ca. 12.000 containere, hvoraf der ved de udførte kontrolmålinger kun findes indhold over grænseværdien for arbejdsmiljø i ca. 3 % af containerne svarende til ca. 360 containere (typisk 40 fods containere med volumen på 77 m<sup>3</sup>).

Tages methylbromid som "worst case" eksempel og antages alle 360 containere (à 40 fod) at være behandlet med dette stof får man med en behandlingsdosis 48 g/m<sup>3</sup> en samlet årlig mængde methylbromid afgivet til atmosfæren (globalt) på ca. 1330 kg (se fodnote)<sup>9</sup>.

Størrelsen af udslippet af biocidgasser til atmosfæren i Danmark kan, igen med methylbromid som eksempel og udgangspunkt i frekvensen af fund ved kontrolmålingerne, beregnes som følger:

- Antallet af tøjcontainere er 12000. Import af tøj fra lande uden for EU kan opgøres til 145.000 tons/år (Sum af varekoderne G\_61, G\_62 and G\_63 i handelsstatistikken) og de 12.000 tøjcontainere svarer til ca. 12 tons pr. container.
- En gennemsnitlig container er en 40-fods container med et volumen på 77 m<sup>3</sup>.
- 3% af tøjcontainerne indeholder en biocidgas, her antaget at være methylbromid, over Arbejdstilsynets grænseværdi.
- Tøjcontainerne indeholder som "worst case" 10 gange ATR grænseværdien (se afsnit 2.1.3).

Under disse forudsætninger kan den samlede mængde methylbromid, som afgives til atmosfæren i Danmark fra containere med tøj importeret fra lande uden for EU, beregnes til 5,5 kg/år, altså en beskedent del ift. den samlede afgivelse til atmosfæren i hele transportforløbet fra oprindelseslandet til Danmark (begge inklusive).

### 5.3.3 Anden miljøeksponering

Bortskaffelsesfasen for brugt tøj kunne potentielt give anledning til eksponering af miljøet med biocider. De gennemførte udvaskningstest indikerer dog, at langt den største del af biociderne vil være udvasket inden tøjet når bortskaffelsesfasen.

---

<sup>9</sup> Ved gasning af containere med methylbromid i henhold til internationale maritime krav (fx. containere med træ) anvendes der i følge de tilgængelige oplysninger doser mellem 32 g/m<sup>3</sup> og 80 g/m<sup>3</sup> (Indiamart, 2013). Den australske methylbromid standard foreskriver for gasning af containere med træ eksempelvis en dosis på 48 g/m<sup>3</sup> ved 21 °C i 24 timer (AQUIS, 2013).

Endvidere er de væsentligste bortskaffelsesmetoder for tøj/beklædning forbrænding og genbrug/genanvendelse. Ved forbrænding antages aktivstofferne at blive fuldstændigt nedbrudt og derved ikke at bidrage til en miljøeksponering (med biocider). Ved genbrug og genanvendelse (evt. som klude) antages tekstilerne at indgå i den almindelige husholdning og derved være omfattet af tøjvaskescenariet og i sidste ende også at blive bortskaffet ved forbrænding.

Der er ikke identificeret andre, potentielt relevante miljøeksponeringsveje for biocider i tøj, men der findes andre kilder til belastning af miljøet med biocider som formaldehyd og permethrin. Det er uden for rammerne af dette projekt at vurdere omfang og betydning af disse.

## **5.4 Miljømæssig risikovurdering**

### **5.4.1 Miljørisiko ved udledning med spildevand**

#### **5.4.1.1 Formaldehyd**

Det fremgår af gennemgangen af formaldehyds effekter i vandmiljøet (afsnit 5.2.1.2), at der foreligger akutte effektdata for de vigtigste organismegrupper, og at den laveste akutværdi er  $EC_{50} = 5,8$  mg/l for *Daphnia pulex*. Der foreligger desuden en 7 dages kronisk NOEC-værdi for *Ceriodaphnia dubia* = 1,73 mg/l, der dog ikke kan anses for tilstrækkeligt valid til at kunne benyttes i en risikovurdering.

Som angivet i afsnit 5.2.1.2 findes der imidlertid også et officielt dansk miljøkvalitetskrav for formaldehyd i overfladevand på 9,2 µg/l, der er udledt på basis af en større mængde data (inkl. de ovennævnte), og som det derfor findes relevant at benytte som PNEC (Predicted No Effect Concentration) for stoffet i forbindelse med risikovurderingen

Formaldehyd er desuden letnedbrydeligt ved koncentrationer under effektgrænsen og det er ikke bioakkumulerbart.

Indløbskoncentration af formaldehyd til et standard renseanlæg (10.000 PE) blev i afsnit 5.3.1.2 beregnet til hhv. 0,0135 mg/l (v. formaldehyd i 20 % af tøj) og 0,0675 mg/liter (v. formaldehyd i 100 % af tøj). Her ud fra blev beregnet udløbskoncentrationer på hhv. 0,0027 mg/l og 0,0135 mg/l (v. 80 % fjernelse i renseanlægget) under den meget konservative antagelse, at tøj afgiver samme mængde formaldehyd hver gang det vaskes (de udførte forsøg viste, at mere end halvdelen af formaldehyden i de fleste tilfælde afgives ved første vask).

PEC/PNEC-forholdet bliver under disse meget konservative forudsætninger hhv. 0,29 og 1,5 for de to scenarier, hvilket altså betyder, at ved afgivelse af formaldehyd fra 100 % af tøj vil miljørisikokvotienten i selve det udledte spildevand være over 1, mens den ved afgivelse fra 20 % af tøj vil være noget under 1. Selve værdien 1 vil forekomme, hvis der afgives formaldehyd i det angivne omfang (afgivelse svarende til førstegangsvaskning) fra 68 % af tøj ved en almindelig tøjvask. Dette vurderes at være en betydelig overestimering af eksponeringen.

Det vurderes på denne baggrund uden yderligere beregninger, at miljørisikoen ved spildevandsudledning af formaldehyd fra tøjvask vil være acceptabelt lille.

Risikoen for effekter af formaldehyd hidrørende fra tøj ved udspredning af spildevandsslam på landbrugsjord vurderes at være negligerbar.

#### **5.4.1.2 Permethrin**

For permethrin har den engelske rådgivende komité for vandrammedirektivet (UKTAG, 2012) foreslået en EQS = 1 ng/l for permethrin i ferskvand, som benyttes som PNEC til risikovurderingen.



Denne værdi tager højde både for den direkte giftighed af permethrin og stoffets nedbrydelighed og bioakkumuleringspotentiale.

**På Trin 1** (afsnit 5.3.1.2) blev indløbskoncentrationen af permethrin hidrørende fra vask af tøj til et standard renseanlæg (10.000 PE) beregnet til hhv. 0,05 mg/l (v. permethrin i 6 % af tøjet) og 0,825 mg/liter (v. permethrin i 100 % af tøjet). Her ud fra blev beregnet tilhørende udløbskoncentrationer på hhv. 0,01 mg/l og 0,165 mg/l (v. 80 % fjernelse i renseanlægget). Endvidere blev det meget konservativt antaget, at tøjet afgiver samme mængde permethrin som bestemt i laboratorieforsøget (førstegangsvask), hver gang det vaskes.

PEC/PNEC-forholdet ("risikokvotienten") bliver under disse meget konservative forudsætninger hhv. 10.000 og 165.000 (i selve spildevandsudledningen). Dette indebærer, at der i scenariet baseret på de aktuelle fund (dvs. 6 % af tøjet) skal ske en fortynding på 10.000 gange for at nå en acceptabel koncentration i vandmiljøet, mens der i "absolute worst case"-tilfældet (permethrin i alt tøjet) skal ske en fortynding på 165.000 gange.

På **Trin 2** foretages derfor følgende justeringer for at tilnærme forudsætningerne for eksponeringsvurderingen på Trin 1 (se afsnit 5.3.1.1) til et mere realistisk niveau:

- Antal vaske per husstand reduceres til en (1) hver anden dag = 0,5/husstand/dag.
- Mængde (vægt) af tøj per vask ændres ikke.
- Andel af tøjet, der indeholder permethrin sættes ned til 1 % med følgende begrundelse: Permethrin blev påvist i 2 ud af 34 tøjprøver (6 %). Imidlertid blev stoffet kun påvist i tøj fremstillet af uld og kun i tøj fremstillet i Kina. Det vurderes derfor, at der i prøvematerialet formodentlig er en væsentlig overrepræsentation af tøj med permethrin ift. den gennemsnitlige sammensætning af tøj, der vaskes i private husholdninger.
- Andel (koncentration) af permethrin i det behandlede tøj ændres ikke da der ikke i det foreliggende datamateriale ses noget belæg for at reducere værdien.
- Andelen af permethrin der gennemsnitligt afgives per vask (bestemt i laboratoriet til 30 % ved førstegangsvask (kun én prøve)) reduceres på følgende måde: I stedet for at benytte den udvaskede mængde bestemt i laboratorieforsøget som udgangspunkt benyttes den samlede koncentration (367 mg/kg tøj). Det antages at lige store andele af denne mængde udvaskes per vask fordelt over 20 tøjvaske, dvs. ca. 18 mg/kg tøj/vask, hvilket anses for betydeligt mere realistisk end at antage førstegangsvaskning i hver vask.

Dette mere realistiske scenarie giver en samlet daglig mængde permethrin fra tøjvask på 0,54 mg/husstand svarende til en samlet tilførsel til renseanlægget på 1350 mg og dermed en indløbskoncentration på 0,007 mg/l og en udløbskoncentration ved 80 % fjernelse på 0,00014 mg/l. Dette fører til et PEC/PNEC-forhold (risikokvotient) på 140 og altså et tilsvarende behov for fortynding i vandmiljøet. Ved en standard fortynding af spildevandet på 10 gange ved udledning til overfladevand fås en risikokvotient ved kanten af blandingszonen på 14, hvilket indikerer en risiko på miljøpåvirkning.

Det anses for sandsynligt, at tilbageholdelsen i renseanlæg af et stof med en så høj Log Pow som permethrin har (4,67) kan være noget højere end de 80 %, der her er benyttet ud fra et spinkelt datagrundlag, hvorved risikokvotienten vil blive lavere. Der er dog ikke identificeret litteratur, der angiver rensegrader for permethrin på renseanlæg på baggrund af målinger.

Det kan derfor på det foreliggende grundlag ikke udelukkes, at permethrin brugt som biocid i tøj (beklædning) kan indebære risiko for en vis påvirkning af organismer i vandmiljøet. Da vurderingsgrundlaget imidlertid på flere punkter er spinkelt er der behov for en udbygning af dette.

Vurderingen i denne rapport underbygges af EU's risikovurdering (EU Commission, 2012) for anvendelse af permethrin som biocid i gulvtæpper, hvor der er estimeret en risikokvotient (= PEC/PNEC) på ca. 9 for udledning med spildevand i "service life". Denne værdi (der er baseret på en antagelig lavere belastning end ved anvendelse af permethrin som biocid i beklædning) betegnes i EU risikovurderingen som kritisk.

INERIS (International Office for Water) indsamler og bearbejder bl.a. monitoringsdata for kemiske stoffer i vandmiljøet og har på basis af foreliggende data fra Europa beregnet en gennemsnitlig koncentration af permethrin i ferske vande (overvejende vandløb) på ca. 20 µg/l og en medianværdi på ca. 10 µg/l (INERIS, 2013). Dette er værdier i samme størrelsesorden som de, der er beregnet i det ovenstående for det mest realistiske scenarie.

Med hensyn til risikoen for effekter af permethrin ved udspreddning af spildevandsslam på landbrugsjord vil 20 % af de 1350 mg/dag, der jf. beregningen i det reviderede scenarie ovenfor (1 % scenariet) tilføres et standard renseanlæg, blive udledt til vandmiljøet mens 10 % skønnes at blive nedbrudt i selve renseanlægsprocesserne. De resterende 945 mg vil blive opblandet i de 10.000 x 0,11 kg slam/dag = 1100 kg/dag, der produceres på anlægget, svarende til en koncentration på ca. 0,86 mg/kg slam dw.

UKTAG (2012) foreslår en PNEC for ferskvandssediment = 0,004 mg/kg dw, der foreslås benyttet som beregningsgrundlag i mangel på en egentlig PNEC for jordmiljøet, hvor kun en EC<sub>50</sub> = 371 mg/kg for regnorme kendes.

Hvis de 1100 kg slam udbringes på 1 ha jord (10.000 m<sup>2</sup>) og opblandes jævnt i de øverste 20 cm jord (densitet 1500 kg/m<sup>3</sup>) fås en koncentration af permethrin i jorden på 945 mg /3.000.000 kg jord = 0,00032 mg/kg jord dw. Dette giver en PEC/PNEC = 0,079, der indikerer, at risikoen for effekter i jordmiljøet i et rimelig realistisk eksponeringsscenarie er acceptabelt lav.

#### **5.4.2 Miljørisiko ved emission til atmosfæren**

Det er i afsnit 5.3.2 beregnet, at udslippet af methylbromid til luften i Danmark fra containere med tøj vil være maksimalt 5,5 kg/år og samlet fra behandlingen i afsenderlandet til åbningen i modtagerlandet (Danmark) ca. 1330 kg. Disse mængder vurderes at være uden betydning for tilstanden af ozonlaget, der i betydeligt højere grad påvirkes af methylbromid fra andre lande samt af andre ozonlagnedbrydende stoffer i større mængder end methylbromid. Den samme vurdering gælder for de øvrige biocidgasser, der vides at blive benyttet til gasning af tøjcontainere da ingen af disse forekommer i større mængder eller har egenskaber, der ift. atmosfæren er mere problematiske end methylbromid.

#### **5.4.3 Andre miljørisici**

Der vurderes ikke at være andre miljørisici af nogen betydning knyttet til brugen af biocider ved transport og oplagring af tøj.

# 6. Konklusion

## 6.1 Kortlægning

Projektets kortlægningsdel har omfattet tre kategorier af biocidmidler:

- Biocidmidler, der anvendes til at beskytte tøj mod angreb af svampe og andre mikroorganismer under oplagring og transport;
- Biocidgasser, der anvendes til at beskytte tøjet mod angreb af insekter under oplagring og transport;
- Biocidmidler, der anvendes til at forhindre vækst af mikroorganismer i væsker, der anvendes under fremstillingen af tøjet.

Kortlægningen giver kun en kort beskrivelse af biocider, som anvendes til at beskytte tøj og andre tekstiler under brug, eller som anvendes til at forhindre udvikling af lugt i tøjet.

Der har i projektet været rettet henvendelse til store internationale producenter af biocidmidler, som opererer på det globale marked, og der er lavet søgninger på virksomhedernes hjemmesider. Der er ingen af virksomhederne, der sælger biocidmidler, som specifikt markedsfører disse mhp. beskyttelse af tekstiler mod angreb af mikroorganismer under transport og oplagring. De store danske importører af tøj stiller i følge de tilgængelige oplysninger alle krav til forekomsten af visse biocider i tøjet. Ud over pentachlorophenol og dimethylfumarat, som begge er forbudte, har de største virksomheder grænseværdier for forekomsten af formaldehyd, tetrachlorophenol og orthophenylphenol. Andre biocider kan forekomme i tøjet, men virksomhederne har ikke kendskab til at biocider aktivt anvendes til at beskytte tøjet mod angreb af mikroorganismer. Angreb forhindres typisk ved at holde tøjet tørt.

Der er således ikke fundet sikre oplysninger om, at biocider faktisk anvendes til dette formål. På basis af oplysninger fra litteraturen og oplysninger om biocider, som markedsføres mere generelt til kontrol af mikroorganismer, er der udarbejdet en bruttoliste over stoffer, som eventuelt vil kunne forekomme i tøj.

Gasning af containere er almindeligt anvendt til at forhindre skadevoldende insekter. Containere, som transporterer træ fra tropiske områder, gasses således rutinemæssigt, og det er også meget almindeligt at de tomme containere gasses for at forhindre forekomst af insekter, der kan volde skade på den nye last, som eksempelvis kan være tøj. I følge de tilgængelige oplysninger er det meget sjældent, at containere gasses efter de er fyldt med tøj. Containere, der ankommer til Danmark og hvor det vurderes, at der er risiko for, at der er gasser i koncentrationer over Arbejdstilsynets grænseværdi, testes for forekomst af giftige stoffer i luften. I tøjcontainere, der ankommer til Danmark, er det sjældent at der findes biocidgasser, der stammer fra direkte gasning af containeren, men det er ofte forekommende, at der kan være rester af gasser, der stammer fra tidligere transporter eller gasning af den tomme container, og hvor kemikalieresterne oftest sidder i containerens træbund. De hyppigst forekommende gasser er methylbromid, sulfuryldifluorid og fosphin, som findes i koncentrationer over Arbejdstilsynets grænseværdier i 1-3% af tøjcontainere. I de containere, hvor grænseværdien overskrides, er den typisk kun lidt over grænseværdien. Ud over biocidgasserne ses der forhøjede værdier af benzen og formaldehyd i 1-3% af containere med tøj og sko. For disse stoffer kan koncentrationen i visse tilfælde være 100-1.000 gange grænseværdien.

På basis af oplysninger fra producenter af biocider er der udarbejdet en liste over biocidmidler, som anvendes til beskyttelse af de væsker, der bruges i forbindelse med fremstilling af tekstiler. Disse biocidmidler er typisk de samme, som anvendes til beskyttelse af andre tekniske væsker i beholdere ("in-can preservatives"). Det er helt almindeligt at væsker indeholder biocidmidler, men mere usikkert i hvilken grad de færdige tekstiler vil indeholde rester af biocidmidler.

## 6.2 Analyser og tests

Der er analyseret i alt 34 prøver af tøj, der vurderes at blive båret kropsnært, dvs. undertøj, bluser, skjorter, bukser, nattøj o.lign. De fleste af prøverne var tøj fremstillet af bomuld, men også prøver fremstillet af uld og silke blev analyseret for indhold af biocidaktivstoffer. Prøverne blev i tilfælde af positive fund yderligere testet for afgivelse til hud (migrationstest med kunstig sved) og afgivelse til spildevand ved tøjvask.

Der blev kun påvist to biocidaktivstoffer ved de kemiske analyser, formaldehyd (baktericid) og permethrin (insekticid). Formaldehyd blev påvist i 7 prøver (ca. 20 % af prøverne) i ret lave koncentrationer (3-23 mg/kg tøj), mens permethrin kun blev påvist i 2 prøver (svarende til 6 % af prøverne) i koncentrationer på 367-407 mg/kg. I de to permethrinprøver blev der også påvist formaldehyd. Det bemærkes desuden, at mens formaldehyd blev påvist i prøver fremstillet af såvel bomuld som uld og silke, blev permethrin kun påvist i uldtøj samt, at alle prøverne, hvori der blev påvist biocider, stammede fra Kina, på nær én prøve, hvor oprindelseslandet var ukendt.

Ved migrationstest med kunstig sved blev der fundet mængder af formaldehyd i sveden på 0,2-1,42 mg/kg og af permethrin på 1,94 mg/kg. Ved vasketestene blev gennemgående mere end 50 % af formaldehyden udvasket (en enkelt prøve dog kun 9%), mens udvaskningsgraden for permethrin var 30 % (111 mg/kg). Det var forventet, at udvaskningsgraden for formaldehyd ville være højere.

## 6.3 Sundhed

Den væsentlige eksponering af mennesker fra biocider i tøj i brugsfasen er eksponering via huden. Det er i forbindelse med den konkrete vurdering i dette projekt antaget at inhalation og indtagelse via munden har begrænset relevans og der er derfor ikke taget højde for disse eksponeringsveje.

Eksponeringen for biocider ved kontakt med huden er vurderet for de to påviste aktivstoffer, hhv. formaldehyd og permethrin, med udgangspunkt i de målte koncentrationer i tøj til henholdsvis voksne og børn og den målte eller beregnede koncentration i kunstig sved.

På baggrund af de fundne koncentrationer i tøjet og migrationen til sved blev den daglige eksterne dermale dosis formaldehyd forbundet med brug af tøjet i 24 timer beregnet til maksimalt 0,035 mg/kg lgv/dag for en herreskjorte og 0,0057 mg/kg lgv/dag for en barneundertrøje. For permethrin blev den daglige eksterne dermale dosis forbundet med brug af en barneundertrøje i 24 timer beregnet til maksimalt 0,14 mg/kg lgv/dag.

Den maksimale koncentration af formaldehyd i sved blev beregnet til 1,42 mg/kg (1,42 ppm), hvilket var mere end en faktor 20 under den estimerede grænse for elicitering af hudallergi på 30 ppm (0,0030%) og mere end 100 gange mindre end grænsen for sensibilisering.

For permethrin blev DNEL beregnet til 0,14 mg/kg lgv/dag på baggrund af en NOAEL-værdi på 5 mg/kg lgv/dag fastsat i en oral test med hunde, hvor der sås skader på binyrerne. Risikokarakteriseringsratioen blev således 0,25 og korrigeret for dermal absorption blev værdien 0,014. Dermed antages hverken indholdet af formaldehyd eller indholdet af permethrin målt i tøjet alene at udgøre en risiko for børn og voksne.

## 6.4 Miljø

Den væsentligste potentielle miljøeksponering fra biocider i tøj i brugsfasen vurderes at være gennem udledning med spildevand fra tøjvask. Desuden anvendes i et vist omfang gasformige biocider til desinfektion af tøjcontainere, der vil blive afgivet til atmosfæren undervejs (og altså være gasset af inden tøjet når forbrugeren). Øvrige potentielle eksponeringsveje for biocider i tøj til miljøet, herunder i affaldsfasen, vurderes at være uden betydning.

Eksponering og miljørisiko fra afgivelse af biocider ved almindelig tøjvask er vurderet for de to påviste aktivstoffer, hhv. formaldehyd og permethrin, med udgangspunkt dels i påviste koncentrationer og frekvens af forekomst i de undersøgte prøver, dels ud fra modelscenarier for spildevand (tilledning og skæbne) baseret på forudsætninger jf. gældende REACH guidelines, og endelig ud fra effektdata for stofferne, primært hidrørende fra nyere risikovurderinger for stoffer og produkter foretaget under EU's vurderingsprogram for biocider.

For formaldehyd blev der på grundlag af det danske miljøkvalitetskrav for stoffet benyttet en PNEC (forventet nul-effekt koncentration) på 0,0092 mg/l og en udløbskoncentration fra et renseanlæg (= PEC; forventet miljøkoncentration) på maksimalt 0,0027 mg/l for scenariet, hvor 20 % af tøjet indeholdt formaldehyd. I dette tilfælde fås en risikokvotient (= PEC/PNEC) på 0,29, altså mindre end 1, hvilket indikerer en acceptabelt lille risiko for miljøeffekter af formaldehyd i tøj ved udvaskning og følgende udledning til vandmiljøet med rensed spildevand. En risikokvotient = 1 opnås, under i øvrigt uændrede forudsætninger, hvis 68 % af alt vasket tøj indeholder formaldehyd, hvilket anses for urealistisk høj. Der forventes heller ingen effekter af stoffet ved eventuel udbringning af slam på landbrugsjord.

Hvad angår permethrin har dette stof en meget høj giftighed over for insekter og krebsdyr i vandmiljøet, hvilket giver sig udslag i en meget lav PNEC. Der er til vurderingen anvendt en PNEC = 1 ng/l = 0,000001 mg/l, som anbefalet af den nationale engelske rådgivende komité for vandrammedirektivet. Da udløbskoncentrationen af permethrin i rensed spildevand fra renseanlæg under antageligt forholdsvis realistiske forudsætninger findes til 0,00014 mg/l fås en risikokvotient (= PEC/PNEC) på ca. 140 i selve det udledte spildevand, hvilket indebærer, at spildevandet skal fortyndes 140 gange førend risikoen for effekter i vandmiljøet ved langtidseksponering (f.eks. kontinuert spildevandsudledning) er acceptabel. Der regnes almindeligvis med en fortynding på 10 gange til randen af en blandingszone uden for hvilken risikokvotienten bør være lavere end 1, mens den altså i dette beregningsscenarie vil være 14.

Der kan derfor på det foreliggende grundlag ikke udelukkes at være en risiko for miljøpåvirkning ved udvaskning af permethrin fra tøj, hvilket også konkluderes i EU's risikovurdering af permethrin anvendt som biocid i produktgruppe 18 (insekticider) til imprægnering f.eks. af tæpper. Europæiske monitoringsdata bearbejdet af det internationale vandkontor, INERIS, viser, at der forekommer koncentrationer af permethrin i denne størrelsesorden i europæiske vandløb.

Eksponering af landjordmiljøer for permethrin gennem udbringning af spildevandsslam på jord vurderes under almindelige forhold ikke at indebære uacceptabel risiko for jordmiljøet.

Indvirkning på atmosfærens ozonlag eller drivhuseffekt af de biocidgasser, der benyttes til gasning af containere (f.eks. methylbromid), vurderes at være marginal.



# Referencer

ADAFT (2011) AQIS Methyl Bromide Standard – Version 1.7 – November 2011. Australia Department of Agriculture, Fisheries and Forestry.

<http://www.daff.gov.au/aqis/import/general-info/qtfp/treatments-fumigants>

AQUIS (2013). AQIS Methyl Bromide Standard – Version 1.7 – November 2011. Australia Department of Agriculture, Fisheries and Forestry.

<http://www.daff.gov.au/aqis/import/general-info/qtfp/treatments-fumigants>

ARCH (2012). Textiles Biocide Selection Guide. Arch Lonza.

<http://www.archchemicals.com/Fed/BIO/Docs/textilesguide.pdf>

ARCH (2010). Biocide selection guide. Arch Chemicals, Inc.

<http://www.archchemicals.com/Fed/BIO/Docs/BPGuide-EU.pdf>

AT (2007a). Arbejdstilsynets regler for gassede containere. At-vejledning D.2.22 Tømning af containere gasset med methylbromid, Februar 2007. <http://arbejdstilsynet.dk/da/regler/at-vejledninger-mv/arbejdets-udforelse/at-vejledninger-om-arbejdets-udforelse/d2-enkelte-typer-af-arbejde/klar-d222-tomning-af-container-med-metyl.aspx>

AT (2007b). Grænseværdier for stoffer og materialer. At-vejledning. Stoffer og materialer – C.o.1., august 2005. Arbejdstilsynet.

Bestseller (2010). Bestseller's chemical restrictions. March 2010, Version 3.

Dansk Erhverv (2011). Sikre tekstiler. En vejledning om kemiske stoffer i tekstiler til virksomheder i tekstilbranchen. Udgivet i et samarbejde mellem Dansk Erhverv, Dansk Detail, Danmarks Sports- og Modehandler Forening og Dansk Mode & Textil.

EC (2009). Kommissionens beslutning af 9. juli 2009 om opstilling af miljøkriterier for tildeling af Fællesskabets miljømærke til tekstilprodukter.

Environment Canada (2001). Priority Substances List Assessment Report – Formaldehyde. Environment Canada, Health Canada, February 2001. [www.ec.gc.ca](http://www.ec.gc.ca).

EU Commission (2012). Competent Authority Report. Programme for Inclusion of Active Substances in Annex 1 to Council Directive 98/8/EC. Permethrin (Product Type 18). Document I. Rapporteur: Ireland. December 2012.

EU Commission (2009). Competent Authority Report. Programme for Inclusion of Active Substances in Annex 1 to Council Directive 98/8/EC. Sulfuryl Fluoride (Product Type 18). Document I. Rapporteur: Sweden. February 2009.

de Groot et al. (2009): Formaldehyde-releasers: relationship to formaldehyde contact allergy. Contact allergy to formaldehyde and inventory of formaldehyde-releasers. Contact Dermatitis. 2009 Aug;61(2):63-85

H&M (2009). H&M Chemical Restrictions. Quality Department, 14 December 2009 with amendments in 2011.

Indiamart (2013). Methyl Bromide Fumigant. Dharmendra Pest Control Services.  
<http://www.indiamart.com/dharmendrapestcontrolservice/methyl-bromide-fumigant.html>

INERIS (2013). WISE, Substance factsheet of chemical pollutants: Permethrin.  
[http://www.priority.substances.wfd.oieau.fr/fiche\\_pdfRank.php?determinandID=364](http://www.priority.substances.wfd.oieau.fr/fiche_pdfRank.php?determinandID=364).  
Office International de l'Eau, INERIS, France. Extracted on 8 July 2013.

IPCS/INCHEM (1989). Environmental Health Criteria No. 89: Formaldehyde.  
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc89.htm>.

KemI (2012a). Biocide treated articles – an Internet survey. Kemikalieinspektionen, Sundbyberg.  
[https://www.kemi.se/Documents/Publikationer/Trycksaker/PM/PM2\\_12\\_Biocide\\_treated\\_articles.pdf](https://www.kemi.se/Documents/Publikationer/Trycksaker/PM/PM2_12_Biocide_treated_articles.pdf)

KemI (2012b). Antibacterial substances leaking out with the washing water – analyses of silver, triclosan and triclocarban in textiles before and after washing. Kemikalieinspektionen, Sundbyberg.  
[http://www.kemi.se/Documents/Publikationer/Trycksaker/PM/PM1\\_12\\_Antibact\\_eng.pdf](http://www.kemi.se/Documents/Publikationer/Trycksaker/PM/PM1_12_Antibact_eng.pdf)

Krongaard, T., Petersen, K.K. & Johansen, E. (2011). Content of dimethyl fumarate in footwear. Chemical Substances and Chemical Preparations. National Environmental Research Institute, Aarhus University. 22 pp.- NERI Technical report No. 819.

Lanxess (2012). Leather. PREVENTOL® O extra flakes.  
[http://www.protectedbypreventol.com/mpp/en/global/applications/industrial\\_application/leather/?Action=prod&ID=50](http://www.protectedbypreventol.com/mpp/en/global/applications/industrial_application/leather/?Action=prod&ID=50)

Lacasse, K., Baumann W. (2004). Textile Chemicals: Environmental Data and Facts. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Larsen, F. H., C. Helweg, A.R. Pedersen, H.B. Boyd, S.E. Laursen & J. Hansen (2000). Miljøprojekt nr. 534. Miljøstyrelsen, København.

Lassen, C., S. Susanne; J. Kjølholt, S.H. Mikkelsen, P.J. Nielsen & L. Samsøe-Petersen. (1999). Inventory of biocides used in Denmark. Miljøprojekt nr. 585. Miljøstyrelsen, København.

NICNAS (2006). Formaldehyde. Priority Existing Chemical Assessment Report No. 28. Australian Government, Department of Health and Ageing, NICNAS. November 2006. [www.nicnas.gov.au](http://www.nicnas.gov.au).

NIOSH (2010). Review: NIOSH Skin Notations Review – Group A. Profile Title: Formaldehyde/Formalin. 6/2/2010.

NIOSH (2011). NIOSH Skin Notation Profiles. Formaldehyde/Formalin. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health. April 2011.

OECD (2002). Formaldehyde CAS No. 50-00-0. OECD SIDS (Screening Information Dataset) Initial Assessment Report for SIAM 14, Paris, France, March 2002.



Oeko-Tex (2012). Oeko-Tex 100 Standard. Test criteria. [https://www.oeko-tex.com/en/manufacturers/test\\_criteria/test\\_criteria.html](https://www.oeko-tex.com/en/manufacturers/test_criteria/test_criteria.html)

Poulsen, P.B., A. Schmidt, K. D. Nielsen (2011). Kortlægning af kemiske stoffer i tekstiler. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 113. Miljøstyrelsen.

Rastogi, S.C. T. Krongaard & G. H. Jensen. (2003). Antibakterielle midler i beklædningsgenstande. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter, Kortlægning nr. 24 2003. Miljøstyrelsen, København.

Satra (2012). Guidelines for storage and transportation. Satra Technology. [http://www.satraproducts.co.uk/spotlight/article\\_view.php?id=325](http://www.satraproducts.co.uk/spotlight/article_view.php?id=325)

Schülke (2012). grotan® TK 5. Preservative for technical products. Schülke & Mayr GmbH, 22840 Norderstedt. [http://www.schuelke.com/download/pdf/cint\\_lgb\\_grotan\\_tk\\_5\\_LL.PDF](http://www.schuelke.com/download/pdf/cint_lgb_grotan_tk_5_LL.PDF)

Thor (2012). Textiles. Thor Chemiclas. <http://www.thor.com/biocideproducts.asp?AppID=17>

Tissier, C., M. Chesnais & V. Migné (2001). Emission scenario document for biocides used as preservatives in the textile processing industry. Ineris under the EU project "Gathering, review and development of emission scenario documents for biocides".

TYA (2009) . Safe and sound – or hidden dangers. A report on the risks of ill-health when working in fumigated containers and confined cargo spaces. TYA for Sveriges Hamnar. [http://www.tya.se/tya/produkter/material\\_i\\_pdf/safe\\_and\\_sound.pdf](http://www.tya.se/tya/produkter/material_i_pdf/safe_and_sound.pdf)

UKTAG (2012). Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII Substances: permethrin (for consultation). Water Framework Directive – United Kingdom Technical Advisory Group. [www.wfduk.org](http://www.wfduk.org).

Wibowo A. The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals and the Dutch Expert Committee on Occupational Standards. - 132: Formaldehyde. Solna: Arbetslivsinstitutet; 2003. (Arbete och hälsa; 2003:11) [http://www.inchem.org/documents/kemi/kemi/ah2003\\_11.pdf](http://www.inchem.org/documents/kemi/kemi/ah2003_11.pdf)

### **Kortlægning og sundheds- og miljøvurdering af biocidaktivstoffer i tøj**

Omkring 2/3 af det tøj, der findes på det danske marked, stammer fra ikke-EU lande. Tøjet kan være behandlet med biocidmidler for at beskytte det mod angreb af mikroorganismer og insekter under oplagring og transport. Tøjet kan også indeholde rester af biocidaktivstoffer, som anvendes til beskyttelse af de væsker, der anvendes under produktionen af tekstilerne. Da biocidmidler er designet til at bekæmpe levende organismer, kan de også være skadelige for mennesker og miljø.

Miljøstyrelsen har derfor kortlagt, hvilke biocidaktivstoffer, der anvendes til at beskytte de væsker der anvendes i produktionen af tekstilerne, samt hvilke stoffer der anvendes til at beskytte tøjet under oplagring og transport. Desuden blev det undersøgt, hvilke biocidaktivstoffer der findes i tekstilerne på det danske marked, og vurderet om det fundne indhold af disse stoffer udgør en sundheds- og/eller miljømæssig risiko.



**Miljøministeriet**  
Miljøstyrelsen

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

**[www.mst.dk](http://www.mst.dk)**