

Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter

Kortlægning nr. 24 2003

Antibakterielle midler i beklædningsgenstande

Suresh C. Rastogi, Teddy Krongaard og Gitte Hellerup Jensen

Danmarks Miljøundersøgelser

Indhold

RESUMÉ	4
1 INDLEDNING	6
2 INDSAMLING AF OPLYSNINGER	7
2.1 MARKEDS UNDERSØGELSE	7
2.2 WORLD WIDE WEB SØGNING	7
2.3 KONKLUSIONER AF DE INDSAMLEDE OPLYSNINGER	9
3 PRODUKTER TIL UNDERSØGELSE	11
3.1 ANTIBAKTERIELLE BEKLÆDNINGSGENSTANDE PÅ DET DANSKE MARKED	11
3.2 VALG AF PRODUKTER	11
3.3 VALG AF ANTIBAKTERIELLE MIDLER	11
4 ANALYSE	13
4.1 KEMIKALIER OG REAGENSER	13
4.2 PRØVETILBEREDNING	13
4.2.1 <i>Ekstraktion i ethylacetat</i>	13
4.2.2 <i>Ekstraktion i methanol</i>	13
4.2.3 <i>højtryksvæskekromatografi (HPLC)</i>	13
4.3 KALIBRERINGSKURVE, REPETERBARHED OG GENFINDING	14
4.4 IDENTIFIKATION OG BESTEMMELSE	14
5 RESULTATER	15
6 DISKUSSION	17
7 REFERENCER	19
8 BILAG FIGUR 1-10	21

Resumé

Antibakterielle midler anvendes i tekstiler for at undgå problemer med lugt i forbindelse med bakteriel nedbrydning af sved. Dermed kan tøjet holdes lugtfri længere tid. Formålet med nærværende projekt er at indsamle oplysninger om anvendelse af antibakterielle midler i beklædningsgenstande, der markedsføres i Danmark; at udføre kemiske analyser af udvalgte antibakterielle midler i en række beklædningsgenstande for at fastslå indhold af de udvalgte stoffer; og til sidst evaluere tab af de udvalgte stoffer ved vask af tøjet.

Danske producenter og importører af tøj samt detailforhandlere blev kontaktet for at få oplysninger vedr. antibakterielt behandlede beklædningsgenstande i Danmark. Herudover blev der udført en omfattende søgning på internettet. På basis af de indhentede oplysninger blev der købt fra det danske detailmarked 17 produkter til undersøgelse af indhold af udvalgte antibakterielle midler: triclosan, dichlorophen, Kathon 893, hexachlorophen, triclocarbon og Kathon CG.

Indholdet af de udvalgte stoffer i produkterne er undersøgt med anvendelse af højtryksvæskekromatografi. Detektionsgrænser af de udvalgte stoffer i produkterne er ca. 5 ppm (0,0005%). Der er fundet 0,0007-0,0195% triclosan i 5 af de undersøgte produkter. Ingen af de undersøgte produkter indeholdt andre af de udvalgte antibakterielle midler. Det fundne indhold af triclosan i produkterne er meget lavere end den maksimalt tilladte koncentration af triclosan i kosmetiske produkter. Derfor formodes det, at der ikke er sundhedsrisiko ved at anvende disse produkter. På grund af det relativt lave indhold af triclosan i kun få af produkterne, blev det besluttet at afslutte projektet uden at undersøge tab af triclosan ved vask af tøjet.

1 Indledning

Den teknologiske udvikling i de senere år har gjort det muligt at udvikle tekstilfibre til forskellige formål, således at beklædningsgenstande kan opfylde krav til både komfort og funktion: slidstyrke, vind- og vand bestandighed, beskyttelse mod hård vind og stærk regn, tilpasning til musklerne ved sportstræning, sved transparente, svedabsorberende, m. m. Herudover kan tekstilfibre og beklædningsgenstande behandles med specifikke kemiske stoffer således at tøjet kan være duftende, beskyttende mod UV stråler, have antibakterielle egenskaber, m.m. Antibakterielle midler anvendes i tekstiler for at undgå problemer med lugt i forbindelse med bakteriel nedbrydning af sved. Dermed kan tøjet holdes lugtfri længere tid.

Formålet med nærværende projekt er at indsamle oplysninger om anvendelse af antibakterielle midler i tekstiler med henblik på at opnå et billede af hvilke stoffer, der er de mest anvendte, og om det er muligt at lave en opgørelse over disses mængder, der samlet set anvendes i beklædningsgenstande, og som forhandles i Danmark. Derefter, at udføre kemiske analyser af 2-3 udvalgte antibakterielle midler i en række beklædningsgenstande for at kende indhold af de udvalgte stoffer, og til sidst evaluere tab af stofferne ved vask af tøjet.

Projektet er delt i 3 faser: i) indsamling af oplysninger, ii) udvælgelse af stoffer og produkter til kemiske analyser, og iii) udvælgelse af produkter til vask og kemiske analyser. Hver fase startes efter et møde med Miljøstyrelsen for at kortlægge undersøgelsens forløb.

Producenter/forhandlere har haft rapporten i høring til kommentering inden offentliggørelse.

En producent oplyser, at de anvender triclosan i deres sandaler for at reducere lugtgener under brugen. Dermed mener de at kunne forlænge produktets levetid. Producenten oplyser, at de gør, hvad de kan for at begrænse brugen af antibakterielle midler. Dette gøres ved at forsøge at udvikle materialer, der ikke nødvendiggør brug af antibakterielle midler samt at minimere den tilsatte mængde triclosan mest muligt.

En anden producent oplyser, at de anvender triclosan i deres undertøj, da deres produkt retter sig mod en specifik gruppe forbrugere, som har et hygiejnisk problem, der udspringer af inkontinens. Alternativet til brug af antibakterielt behandlede produkter vil bl.a. være brug af engangsmaterialer, der ikke har samme komfort for forbrugeren. Producenter mener, at brugen af triclosan afhjælper eventuelle lugtgener samt erfaringsmæssigt mindsker risikoen for hudproblemer samt bakterie- og svampeangreb hos forbrugeren.

2 Indsamling af oplysninger

2.1 MARKEDS UNDERSØGELSE

En række tøj- og skoforretninger, sportsforretninger samt supermarkeder er besøgt for at indsamle de oplysninger, der er vedhæftet tøjet. Ved besøget blev der lagt vægt på sportstøj af især kendte mærker, idet specielt dette sportstøj markedsføres med at have lugtfri egenskaber. En begrænset undersøgelse viste, at oplysninger om fibertype, svedtransparerende egenskaber og i nogle tilfælde ydeevne (tilpasning til muskulatur ved træning) var oplyst i produkterne. Enkelte produkter var mærket for "antimikrobiel behandling" eller "meldug resistent", men der var ikke oplysninger om den antibakterielle behandling af produkterne.

2.2 WORLD WIDE WEB SØGNING

På basis af de indhentede oplysninger fra markedsundersøgelsen og de af Miljøstyrelsen tilsendte oplysninger vedr. antibakterielle midler i tekstiler, blev der udført en omfattende søgning på internettet om antibakterielle midler og disses anvendelse i tekstilfibre/beklædningsgenstande. Der blev søgt oplysninger om kendte antibakterielle midler, sportstøj, tekstilfibre, specielle produkter til allergikere, m.m. På grund af mange krydsreferencer er web-søgningen ikke udtømmende, men det dækker en stor del af antibakterielt behandlede beklædningsgenstande på verdensmarkedet.

I følge oplysningerne indhentet fra web-siderne kan antibakterielle behandlinger af beklædningsgenstande deles i to grupper:

- 1) Antibakterielle midler indbygges i tekstilfibre ved disses fremstilling. Det påstås, at antibakterielle egenskaber af tøj lavet af disse fibre holder tøjets livstid.
- 2) Beklædningsgenstande får en "finish/coating" med antibakterielle midler ved anvendelse af forskellige teknikker.

De fundne antibakterielle behandlede tekstilfibre og antibakterielle behandlinger til beklædningsgenstande betegnes bl.a. som følgende:

ACB[®] (Allergy control barriers- coating) anvendes i produktion af tøj, sengetøj og i husholdnings produkter til forskellige formål, m.m. Der er ikke fundet oplysninger om det antibakterielle middel.

Actigard[®] olefin fiber anvendes i produktion af madrasser (både betræk og fyld). Det antibakterielle middel er 1,2,3-benzothiadiazole-7-thiocarboxylic acid-s-methylester (CAS No. 135156-54-2). www.mcrespi.com oplyser, at allergy line with Actigard[®] beskyttelse er godkendt af Oekotex Standard 100, class II-IV. (ed.01/2001 Oeko Tex Zurich).

Amicor[★] tekstilfiber anvendes i produktion af arbejdstøj til personale på sygehuse, sengetøj til brug på sygehuse, sportstøj, m.m. www.amicor.co.uk oplyser, at denne fiber anvendes af sportstøj producenterne Reebok, Fila, Fogarty, Arena, og Sure D'orge. Det antibakterielle middel er triclosan.

AM/P2 polyolefin anvendes i produktion af bl.a. gamacher og overtræksunderbukser. Der er ikke fundet oplysninger om det antibakterielle middel.

Bio-Fresh™ acrylic fiber anvendes i produktion af "activewear" og trikotage. Det antibakterielle middel er triclosan.

Dryz™ antibakteriel behandling anvendes i produktion af tøj, sko, sportstøj, m.m. Der er ikke fundet oplysninger om det antibakterielle middel.

HELAPSO® Hygienic fiber med antibakteriel/deodorant behandling anvendes i fremstilling af alle slags tøj. Der er ikke fundet oplysninger om det antibakterielle middel.

Innova® AMP antimicrobiel polyolefin anvendes i produktion af bl.a. "activewear", varm beklædning, beklædning til vandsport, m.m. Der er ikke fundet oplysninger om det antibakterielle middel.

Microban® antibakteriel behandling anvendes i beklædningsgenstande som sportstøj, m.m. Det er oplyst, at der i Microban® antibakteriel behandling anvendes et organisk stof i familie med triclosan. D.v.s. at stoffet muligvis er en chlorphenol derivat. INEOS Acrylics fremstiller Leucite® acrylfibre (polymethylene methacrylat) som er behandlet med Microban®. Leucite® acrylfibre anvendes i fremstilling af acrylplader bl.a. til badeværelses inventarer, fiber glas m.m..

Microsafe® acetate fiber anvendes i produktion af "activewear", sports tøj, undertøj, sokker, handsker, armbånd, m.m. Der er ikke fundet oplysninger om det antibakterielle middel. Men producenten oplyser, at antibakterielle midler anvendes m.h.p. produktsikkerhed.

MicroSpreme® acrylic fiber, der anvendes i produktion af "activewear", er lugt og meldug resistent. Det er ikke oplyst, om der indgår et antibakterielt middel i fiberet.

Polartec® Polar Strech® tekstiler produceres med en "odorless antimicrobial finish". Der er ikke fundet oplysninger om det antibakterielle middel.

Sanitized® antibakteriel behandling anvendes i produktion af sportstøj, arbejdstøj, sokker, gamacher, m.m. Antibakteriel-midlet i Sanitized® er en blanding af 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)-phenol og 2-N-octyl-isothiazoline-3-one.

Ultra-Fresh™ antibakteriel behandling anvendes i produktion af sportstøj, skosåler m.m. Der er ikke fundet oplysninger om det antibakterielle middel. Producenten oplyser, at antibakteriel behandlingen udføres m.h.p. produktsikkerhed.

Tinosan® antibakteriel behandling anvendes i produktion af tekstiler. Det antibakterielle middel er triclosan.

Thinsulate™ Lite loft™ og Thinsulate® Ultra, der anvendes i handsker, huer, soveposer, m.m., hypoallergenisk og yder lugtfri komfort. Det er ikke oplyst, om der indgår et antibakterielle middel i disse Thinsulater.

Andre antibakterielle behandlede tekstilartikler, der hyppigt træffes i web-siderne, er sengelinned, fyld og stof til hovedpuder, soveposer og madrasser samt stof betræk til disse (bl.a. Hollofil[®] og Quallofil[®] med Allerban[®]) og gulvtæpper. Disse produkter markedsføres også til brug for allergikere. På www.a1allergy.com hjemmeside blev der fundet stoflegetøj for børn med allergi: "The little friends". Disse er lavet af stof behandlet med "ACB[®] barrier", der skulle have allergen uigennemtrængelige egenskaber. På web-sider blev der også fundet oplysning om andet legetøj, der var behandlet med antibakterielle midler: Playskool serie fra Hasbro er behandlet med Microban[®]. Producenten oplyser, at legetøjet er behandlet med antibakterielle middel m.h.p. produktsikkerhed, dvs. at antibakterielle midler anvendes for at beskytte tøjet for meldug, mug, o.l.

Der er ikke fundet nogle oplysninger om anvendelse af andre kendte antibakterielle midler (Bactonix[®], Lexol[®], Ster-Zac[®], Irgasan[®]) i beklædningsgenstande. Lexol[®] indgår i en serie af rengøringsmidler. Ster-Zac[®] (hexachlorophane ifølge producenten, men meget sandsynligt er stoffet hexachlorophene) anvendes hovedsagelig i farmaceutiske og kosmetiske produkter. Irgasan[®] (triclosan) har mange forskellige anvendelses områder, men dette anvendes i beklædningsgenstande med betegnelsen Tinosan[®].

2.3 KONKLUSIONER AF DE INDSAMLEDE OPLYSNINGER

Det meste sportstøj (og meget tøj til udendørs aktiviteter), der er lavet af syntetiske fibre, anvender en fabrikationsteknologi kaldes "sweat management system" eller "moisture transport system" (fjernelse af sved ved indbygget ventilation i tøjet). Der findes en del forskellige syntetiske fibre på verdensmarkedet. De mange fibre hører under fibergrupperne: acetat, nylon, polyolefin, polyester, akryl, polyamid m.m. På basis af antibakterielt behandlede beklædningsgenstande, annoncer og oplysninger fra producenter af antibakterielle midler på web-siderne kan det konkluderes, at næsten alle typer fibre/beklædningsgenstande kan behandles med antibakterielle midler. Derfor må det formodes, at en del sportstøj til alle mulige formål (tennis, fodbold, golf, svømning, dans, m.m.) kan være behandlet med antibakterielle midler, selv om disse ikke er deklareret for det. Nogle producenter oplyser, at behandling af tøjet med antibakterielle midler kun skyldes produktsikkerhed, dvs. at antibakterielle midler anvendes for at beskytte tøjet mod meldug, mug, o.l.

Produkter hvor antibakterielle midler hyppigt indgår er følgende:

- Indlæg i cykelbukser (for eksempel, Airstripe[™], Monolith[®] og Vari-oThick[®]) er for det mest behandlet med antibakterielle midler. Ifølge producenten af Airstripe[™] and Monolith[®], er disse lavet af polyester fiber specielt fremstillet til dette formål. Der anvendes Microban[®] i Monolith[®] indlæg.
- Anvendelse af Thinsulate[™] (polyester fiber) i vintertøj, især handsker, sokker, huer, sko, o.s.v. er meget hyppigt. Nogle varianter af dette er Thinsulate[™] Lite Loft[™] og Thinsulate[™] Ultra, som ifølge producenten er hypoallergeniske produkter og yder lugtfri komfort. Derfor formodes det, at dette materiale er behandlet med et antibakterielt middel.

3 Produkter til undersøgelse

3.1 ANTIBAKTERIELLE BEKLÆDNINGSGENSTANDE PÅ DET DANSKE MARKED

På basis af de indsamlede oplysninger er mere end 30 danske producenter og importører af sportstøj og tekstilfibre samt sportsforbund blevet kontaktet for at få oplysninger om, hvorvidt deres produkter er behandlet med antibakterielle midler. Ca. halvdelen besvarede henvendelsen. Det generelle indtryk af markedet er, at antibakteriel behandling af tekstiler stadig er ganske nyt. Det er dog et område, der er i vækst idet flere tekstilproducenter kunne oplyse at forhandlere af fibre har en kraftig markedsføring af disse. De behandlede fibre er dog forholdsvis dyre, så de anvendes stort set kun i tekstiler beregnet til fysisk aktivitet. Meget få af de producenter, der kendte til antibakterielle fibre vidste, hvilke kemiske stoffer de var behandlet med. Producenter af almindelige tekstiler kendte kun til de behandlede fibre af omtale.

3.2 VALG AF PRODUKTER

På grund af meget begrænsede oplysninger modtaget fra danske producenter og importører, er produkter til undersøgelse valgt på basis af oplysninger på web-siderne samt oplysninger indhentet hos detailforhandlere af beklædningsgenstande. De fleste produkter er valgt på basis af oplysninger om, at disse skulle være antibakterielt behandlede eller meldug resistente. Tre af de udtagne produkter (to ammeindlæg og en cykelbuks) er udtaget med den formodning, at disse kunne være antibakterielle behandlede. I alt er der undersøgt 17 produkter som fremgår af Tabel 3.1.

3.3 VALG AF ANTIBAKTERIELLE MIDLER

Ifølge de indsamlede oplysninger anvendes triclosan ofte til antibakteriel behandling af beklædningsgenstande. Dette bekræftes også af en EU's videnskabelig komité (1). Det er også oplyst, at 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)-phenol og 2-N-octyl-isothiazoline-3-one indgår i Sanitized[®] behandling af beklædningsgenstande.

Derfor udvælges triclosan og 2-N-octyl-isothiazoline-3-one (markør for Sanitized[®] behandling) til analyse i alle udtagne produkter. I en norsk undersøgelse blev dichlorophen påvist i en kokossvamp (2). Derfor er dichlorophen også udvalgt til analyse i alle produkter. Med de valgte analysemetoder kan også andre beslægtede antibakterielle midler analyseres (triclocarbon, hexachlorophen og Kathon CG). Derfor er screeningsanalyse for indhold af triclocarbon, hexachlorophen og Kathon CG også udført i alle produkter.

Tabel 3.1: Beklædningsgenstande undersøgt for indholdet af antibakterielle midler.

DMU-Nr.	Produktnavn	Produktbeskrivelse	Oplysning om antibakteriel behandling	Det undersøgte materiale
2-0937	Dametrusser	Trusser med indlæg	Forhandler: Sanitized [®] , web-sider	Indlæg og tekstilstof m. indlæg
2-0938	Cykelshorts	Cykelbuks med indlæg, fiber: Lineltex by Fillattice	Forhandler	Indlæg m. tekstilstof
2-0939	Cykelshorts	Cykelbuks med Hygenic [®] indlæg, fiber: lycra	Forhandler, web-sider, mærket	Indlæg m. tekstilstof
2-0940	Cykelshorts	Cykelbuks med indlæg, fiber: polyamid + Elasthane/Lycra	Forhandler	Indlæg m. tekstilstof
2-0941	Cykelshorts	Cykelbuks med indlæg, Microfiber and Spandex/ACDX	Forhandler	Indlæg m. tekstilstof
2-0942	Underbukser (Ski)	Ski underbukser, fiber/behandling: Power Dry [™] , antibakteriel behandlet	Web-sider	Tekstilstof
2-0943	Herretrøje	Herre trøje , Lifa base layer	Web-side	Tekstilstof til ærme
2-0944	Badedragt, dame	Dame badedragt, meldug resistent	Mærket	Tekstilstof
2-0945	Cykelshorts	Dame cykelbuks med indlæg	Formodet	Indlæg m. tekstilstof
2-0946	Sportssål	Sål til sko, blå	Web-sider	Sål
2-0947	Sandaler	Sandaler	Forhandler	Sål
2-0948	Sko	Herre kondisko, DuoTruss behandling	Web-sider	Sål
2-0980	Sokker	Sokker med "BlisterGuard" behandling	Forhandler	Tekstilstof
2-0981	Ankelbeskytter	Ankelbeskytter, AEGIS [™] behandling	Mærket	Indlæg
2-1319	Ammeindlæg	Ammeindlæg	Formodet	Indlæg
2-1320	Ammeindlæg	Ammeindlæg, uld	Formodet	Indlæg
2-1321	Dametrusser	Dametrusser, fibre: lycra, Antibakteriel behandlet	Mærket	Tekstilstof

4 Analyse

4.1 KEMIKALIER OG REAGENSER

Dichlorophen, hexachlorphen, triclocarbon og triclosan er fra BCR, Brussels. Kathon CG er fra Rom & Haas, USA og Kathon 893 (2-N-octylisothiazoline-3-one) er købt hos Fluka, Switzerland. HPLC grade methanol og acetonitril er købt hos Rathburn, Skotland og alle andre kemikalier af analyse kvalitet er fra Sigma-Aldrich, USA.

Phosphatbuffer: i en 1 liter målekolbe opløses 1,125 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i vand (MilliQ), der tilsættes 2.877 g o-phosphorsyre og fyldes op til mærket med vand.

4.2 PRØVETILBEREDNING

4.2.1 Ekstraktion i ethylacetat

2-3 g prøve, klippet i små stykker, afvejes i en 100 ml brun flaske. Der tilsættes 20 ml ethylacetat og blandingen ultralyd behandles i 15 min. Ekstraktet filtreres gennem Whatman No.2 papirfilter over i en 50 ml målekolbe. Prøven tilsættes på ny 20 ml ethylacetat og ultralyd behandles i 15 min. Ekstraktet filtreres gennem Whatman 2 papirfilter over i den samme målekolbe som før. Målekolben fyldes op til mærket med ethylacetat. 40 ml ekstrakt opkoncentreres til 5 ml ved rotationsinddampning ved 35°C. Det opkoncentrerede ekstrakt analyseres ved HPLC. Der laves 2 ekstrakter af hver prøve.

4.2.2 Ekstraktion i methanol

De produkter, hvori der ikke blev fundet indhold af de udvalgte stoffer efter ekstraktion med ethylacetat, blev ekstraheret med methanol, der er et mere polært opløsningsmiddel. Der følges samme fremgangsmåde som i 4.2.1, undtagen at ethylacetat erstattes med methanol.

4.2.3 højtryksvæskekromatografi (HPLC)

Der udføres dobbelt analyser på alle prøveekstrakter og kalibreringsopløsninger af standardstoffer ved HPLC som følgende:

Apparatur

Pumpe	Gradient pumpe (Waters 616 pumpe med 600 controller)
Autosampler	Autosampler/Visp (Waters 717)
Detektor	PDA detektor (Waters 996)
PC-styring	PC-styring af HPLC system (fx. Millennium version 3.2.0)
HPLC kolonne	Zorbax C 8, 5 μ , 250 x 4,6 mm med en C8 forkolonne
Kolonne temperatur	40 °C

HPLC analyse af Triclosan, dichlorophene og hexachlorophene

Kørsel	Gradient
Flow	1,5 ml/min
Eluenter	Acetonitril (100 %), Phosphatbuffer
Injektions volumen	50 µl
Kørselstid	35 min
Dataindsamling	Området 220 nm-400 nm, 1 spectrum/s, resolution 1,2 nm

Gradientprogram

Tid	Flow	A	B	C	D	Kurve
0	1,5	80	20	0	0	
10	1,5	40	60	0	0	Lineær
25	1,5	40	60	0	0	
27	1,5	80	20	0	0	Lineær
50	1,5	80	20	0	0	

A: Phosphatbuffer, B: Acetonitril, C: Methanol, D: Vand

HPLC analyse af Kathon CG og Kathon 893

Kørsel	Isokratisk
Flow	1,0 ml/min
Mobil fase	Methanol : Phosphatbuffer (80:20)
Injektions volumen	50 µl
Kørselstid	25 min
Dataindsamling	Bølgelængde området 240 nm - 400 nm, 1 spektrum/s, resolution 1,2 nm

4.3 KALIBRERINGSKURVE, REPETERBARHED OG GENFINDING

Der udføres analyser af flere fortyndinger af triclosan (10-300 ppm), dichlorphen (10-250 ppm) og Kathon 893 (5-250 ppm) for at lave disses kalibreringskurve. Repeterbarheden af analysemetoden bestemmes ved 10 analyser af to opløsninger af triclosan (24 og 124 ppm), dichlophen (20 og 100 ppm) og Kathon 893 (23 og 230 ppm). Genfindingen af triclosan fra produkter er undersøgt ved analyser af to produkterne 2-0937 og 2-0980 efter disse blev spiket til henholdsvis ca. 50 og ca. 100 ppm af stoffet.

4.4 IDENTIFIKATION OG BESTEMMELSE

De indsamlede data behandles ved at lave et maxplot kromatogram, hvor alle stoffer, der elueres gennem HPLC kolonnen giver en top ved disses respektive λ_{\max} . Identifikation af de udvalgte stoffer i prøveekstrakterne udføres ved at sammenholde retentionstider og spektra af disse HPLC toppe med retentionstider og spektra af standard stoffer, analyseret under samme betingelser som prøverne. Indholdet af de identificerede stoffer bestemmes med anvendelse af kalibreringskurve af disse.

5 Resultater

Alle prøver er ekstraheret i ethylacetat, idet der blev påvist maksimum ekstraktion af triclosan i ethylacetat fra en cykelbuks (3). Produkter, der ikke indeholdt triclosan, blev ekstraheret i methanol og analyseret som før - for at undersøge om nogle af de udvalgte stoffer kunne ekstraheres i methanol.

Alle prøver er undersøgt for indholdet af triclosan, Kathon 893 (markør for Sanitized® behandling), dichlorophen, triclocarbon, hexachlorophen og Kathon CG. HPLC kromatogrammer og UV-spektre af alle undersøgte stoffer er vist i figur 1-4. Detektionsgrænsen for de undersøgte stoffer er 1-3 ppm for standarder. Dette betyder at indholdet af de udvalgte stoffer kan bestemmes, når disses indhold i produkterne er 2-5 ppm. Kalibreringskurver af triclosan, dichlorophen og Kathon 893 er lineære i det undersøgte koncentrationsområde (figur 5). Den relative standard afvigelse af bestemmelse af triclosan, dichlorophen og Kathon 893 målt på to koncentrationsniveauer er under 4% for alle stoffer tabel 5.1. Genfindingen af triclosan i to prøver (2-0937 og 2-0980) spiket med dette stof, er 74% henholdsvis 94%. Genfindingen af dichlorophene fra de samme to prøver spiket med dette stof er henholdsvis 64 % og 91%.

Det fundne indhold af de udvalgte stoffer i produkterne fremgår af tabel 5.2. Alle resultater er gennemsnit af 4 bestemmelser (2 ekstrakter af hver prøve analyseret 2 gange). Resultaterne er ikke korrigeret for genfindingen. Der er fundet 7 - 196 ppm triclosan i fem af de undersøgte produkter. HPLC kromatogrammer af disse fem prøver og spektrum-match med triclosan er vist i figurer 6-10. I ingen af de undersøgte produkter kunne dichlorophen, Kathon 893, hexachlorophen, triclocarbon eller Kathon CG påvises.

Tabel 5.1: Repeterbarhed af bestemmelse af triclosan, dichlorophen og Kathon 893

Bestemmelse	Triclosan, arealtal		Dichlorophen, arealtal		Kathon 893, areal tal	
	24,2 ppm	124,9 ppm	20,0 ppm	100,2 ppm	23,1 ppm	230,9 ppm
1	1206550	6706341	708903	4177132	847483	10065093
2	1283810	6616496	743627	3895097	840993	10029132
3	1273362	6616836	752966	3942866	860033	9977132
4	1280210	6652222	757613	3966703	834970	10037417
5	1357567	6695759	812551	4021431	*	9999548
6	1384814	6665761	834048	3630149	849488	10040926
7	1370612	6684850	772604	4020516	852926	10027811
8	1361936	6680628	776452	3978029	853050	9986754
9	1317862	6868437	778534	4223604	854218	10052823
10	1316373	6716157	786718	4031252	866601	9970556
Std. afv.	55446,7	71264,6	3512,7	161452,8	9543,5	32974,6
Middel	1315309,6	6690348,7	772401,6	3988676,1	851084,7	10018719
% RSD	4,2	1,1	4,6	4,1	1,1	0,3

* ingen tal på grund af problemer med HPLC system.

Tabel 5.2: Indholdet af de udvalgte antibakterielle midler i produkterne. Indholdet er beskrevet som gennemsnit af 4 analyseresultater (i kursiv)

Produktnavn	DMU Nr.	Indhold % (m/m)					
		Triclosan	Dichloro-phen	Hexachlo-rophen	Triclo-carbon	Kathon 893	Kathon CG
Dametrusser	2-0937	0,00155* <i>0,00156, 0,00149, 0,00160, 0,00156</i>	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Cykelshorts	2-0938	0,00094 <i>0,00094, 0,00094, 0,00094, 0,0094</i>	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Cykelshorts	2-0939	0,00219 <i>0,00217, 0,00226, 0,00208, 0,00225</i>	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Cykelshorts	2-0940	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Cykelshorts	2-0941	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Underbukser	2-0942	0,00074 <i>0,00060, 0,00076, 0,00078, 0,00080</i>	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Herretrøje	2-0943	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Badedragt	2-0944	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Cykelshorts	2-0945	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Sportssål	2-0946	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Sandaler	2-0947	0,01956 <i>0,01966, 0,01951, 0,01958, 0,01950</i>	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Sko	2-0948	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Sokker	2-0980	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Ankelbeskytter	2-0981	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Ammeindlæg	2-1319	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Ammeindlæg	2-1320	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
Dametrusser	2-1321	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.

* indholdet er målt i indlægget (uden tekstil) som firmaet sendte separat . Triclosan kun ikke måles i trusser (indlæg med tekstil).

i.d. ikke detekteret

6 Diskussion

Der er undersøgt indholdet af seks udvalgte antibakterielle midler (triclosan, dichlorophen, Kathon 893, hexachlorphen, triclocarbon og Kathon CG) i 17 produkter fra det danske detailmarked. Produkterne blev valgt efter en markedsundersøgelse og indsamling af oplysninger på de relevante web-sider. Efter de indhentede oplysninger skulle 14 af de undersøgte produkter være behandlet med antimikrobielle midler. Analysemetoderne til bestemmelse af triclosan, dichlorophen og Kathon 893 er valideret før bestemmelse af disses indhold i produkterne. Der er kun udført screeningsanalyse for indholdet af de resterende tre stoffer. Detektionsgrænse for disse stoffer i produkter er ca. 5 ppm (0,0005%).

Der er fundet 0,0007% - 0,0195% (7-195 ppm) triclosan i fem af de undersøgte produkter. I andre produkter kunne ingen af de udvalgte stoffer påvises. Da de fleste produkter skulle være behandlet med antibakterielle midler, formodes det, at produkterne enten indholder <5 ppm af de udvalgte stoffer eller at der er anvendt nogle andre end de udvalgte stoffer til antibakteriel behandling af disse produkter.

Efter oplysninger fra forhandler af prøve nr. 2-0937 (trusser), skulle indlægget til trusserne være behandlet med Sanitized®. Ifølge sikkerhedsdatablad er Sanitized® en blanding af 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)-phenol og 2-N-octylisothiazoline-3-one (Kathon 893). I prøven (2-0937) er der fundet triclosan, men ikke Kathon 893. Dette er i overensstemmelse med en norsk undersøgelse (2), hvor triclosan blev påvist i et produkt behandlet med Sanitized®. Der er ikke fundet oplysninger om hvilken koncentration, der er nødvendig for triclosans virkning som antibakterielt middel i beklædningsgenstande.

Den nærværende undersøgelse viser således, at der anvendes meget små mængder af triclosan til antibakteriel behandling af beklædningsgenstande. Undersøgelsen har også vist, at andre udvalgte stoffer (triclocarbon, hexachlorophen, dichlorophen, Kathon 893 og Kathon CG) enten ikke anvendes til antibakteriel behandling af beklædningsgenstande, eller at indholdet af disse stoffer i produkterne er under 0,0005%. Det fremgik af markedsundersøgelsen, at der findes mange handelsnavne for antibakteriel behandling, hvis sammensætning ikke er kendt. Undersøgelsen her viser, at triclosan indgår i bl.a. Sanitized® og Hygenic® behandling.

Triclosan anvendes tilsyneladende ikke i fabrikation af beklædningsgenstande i Danmark. I andre EU-lande anvendes flere tons triclosan i fabrikationen af beklædningsgenstande. Da der er fri bevægelighed af varer i EU medlemsstaterne, vil en del triclosan-antibakterielt behandlede varer finde vej til Danmark. Ifølge artikler og reklamer på web-siderne er interessen og behovet for antibakterielt behandlede beklædningsgenstande stigende på grund af hygiejne, renlighed, lugtfri, og frisk fornemmelse. For eksempel skriver Amicor* "*as lifestyle becomes faster and more hectic, Amicor provides a solution to the needs of modernliving: health conscious, and functional materials from bed linen, fashion to sportswear round the clock freshness, comfort and cleanliness*". Ifølge oplysninger fra nogle forhandlere er der kommet flere antibakterielt behandlede produkter på markedet i de sidst 2-3 år, men stigningen er ikke mærkbar. Der er endnu ikke stor efterspørgsel efter antibakterielt behandlede beklædningsgenstande. Dette skyldes muligvis, at der ikke i særlig grad reklameres for disse varer.

Det har ikke været muligt at få oplysning om hvor meget triclosan, der er nødvendigt for at have optimal virkning af stoffet i produktet. Undersøgelsen her peger på, at ca. 7 ppm triclosan (eller mindre) i beklædningsgenstande er nok til at opnå den ønskede virkning. De fundne indhold af triclosan i de undersøgte produkter er meget lavere end den maksimalt tilladte koncentration (0,3%) af stoffet i kosmetiske produkter i medfør af bekendtgørelse om kosmetiske produkter (4). For nylig har en EU-videnskabelig komité vurderet, at der ikke er grundlag for at ændre på den maksimalt tilladte koncentration af triclosan i kosmetiske produkter (5). Derfor synes det ikke at være betænkeligt at anvende beklædningsgenstande behandlet med triclosan ud fra en direkte sundhedsmæssig betragtning.

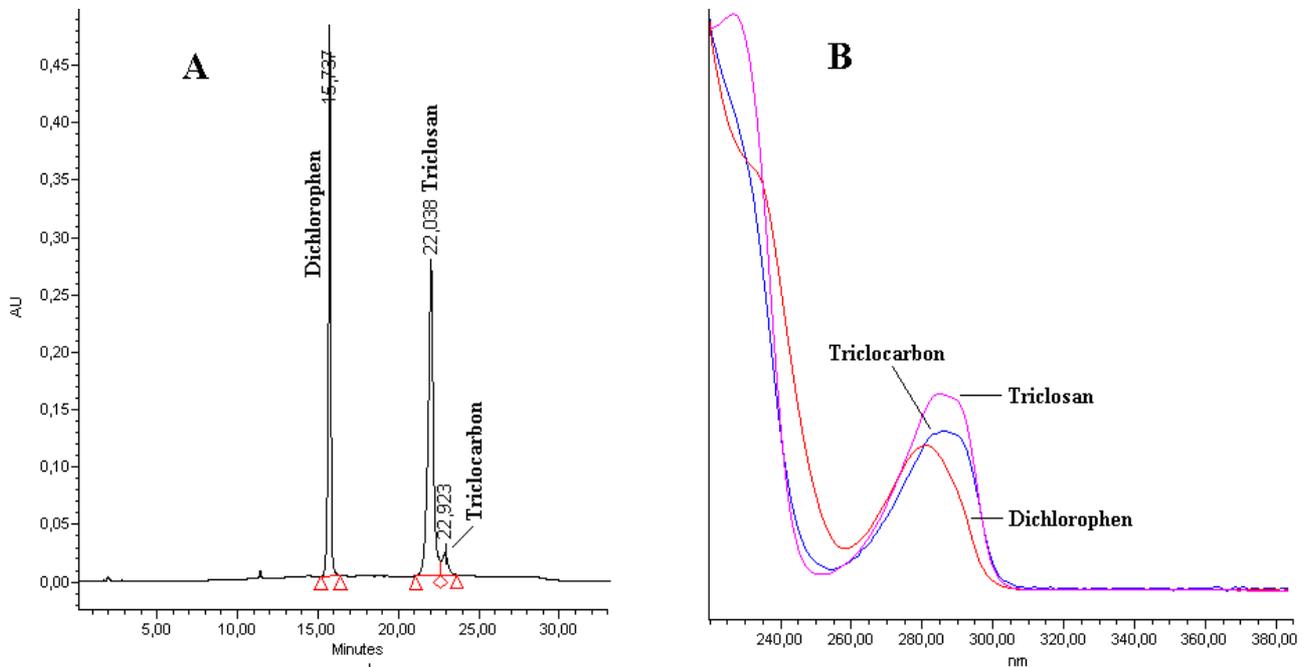
Det var planlagt at udledning af antibakterielle midler fra tøjvask til miljøet skulle undersøges i den sidste fase af projektet. Da der kun er fundet relativt små mængder af kun ét stof (triclosan) i kun få produkter, er det vurderet at triclosan bidrag fra tøjvask til miljøet vil være meget mindre end det der muligvis udledes f.eks. fra kosmetiske produkter. Derfor blev det besluttet, at der ikke var rimeligt grundlag for at udføre den sidste fase af projektet.

7 Referencer

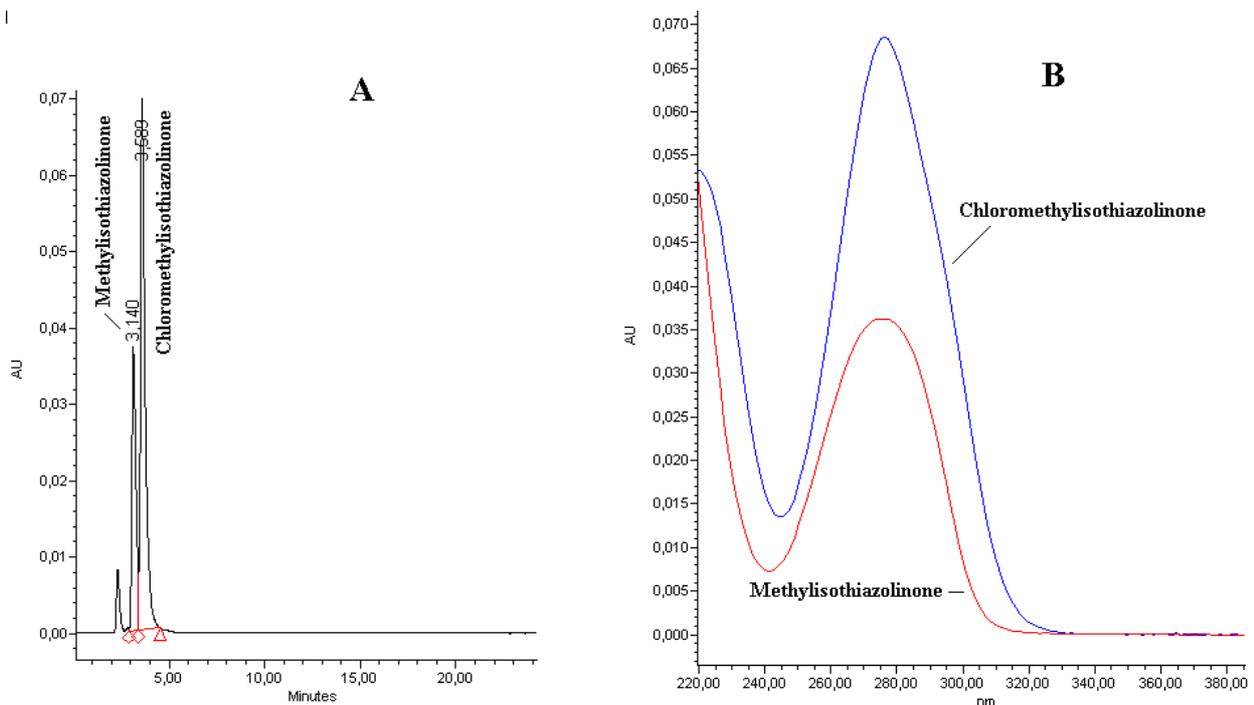
1. SCC. Opinion on Triclosan Resistance adopted by Scientific Steering Committee at its meeting of 27-28 June 2002. EU Commission, Brussels.
2. Norsk undersøgelse 2001 om triclosan i forbruger produkter (oplysninger modtaget fra Miljøstyrelsen).
3. Miljøstyrelsen. Kortlægning nr. 4, 2002: Indholdet af triclosan i forbrugerprodukter.
4. Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse om kosmetiske produkter. Bekendtgørelse nr. 594 af 6. juni 2000.
5. Opinion of the Scientific Committee of cosmetic products and non-food products intended for consumers. Opinion concerning troclosan. SCCNFP/0600/02 Final.

8 Bilag Figur 1-10

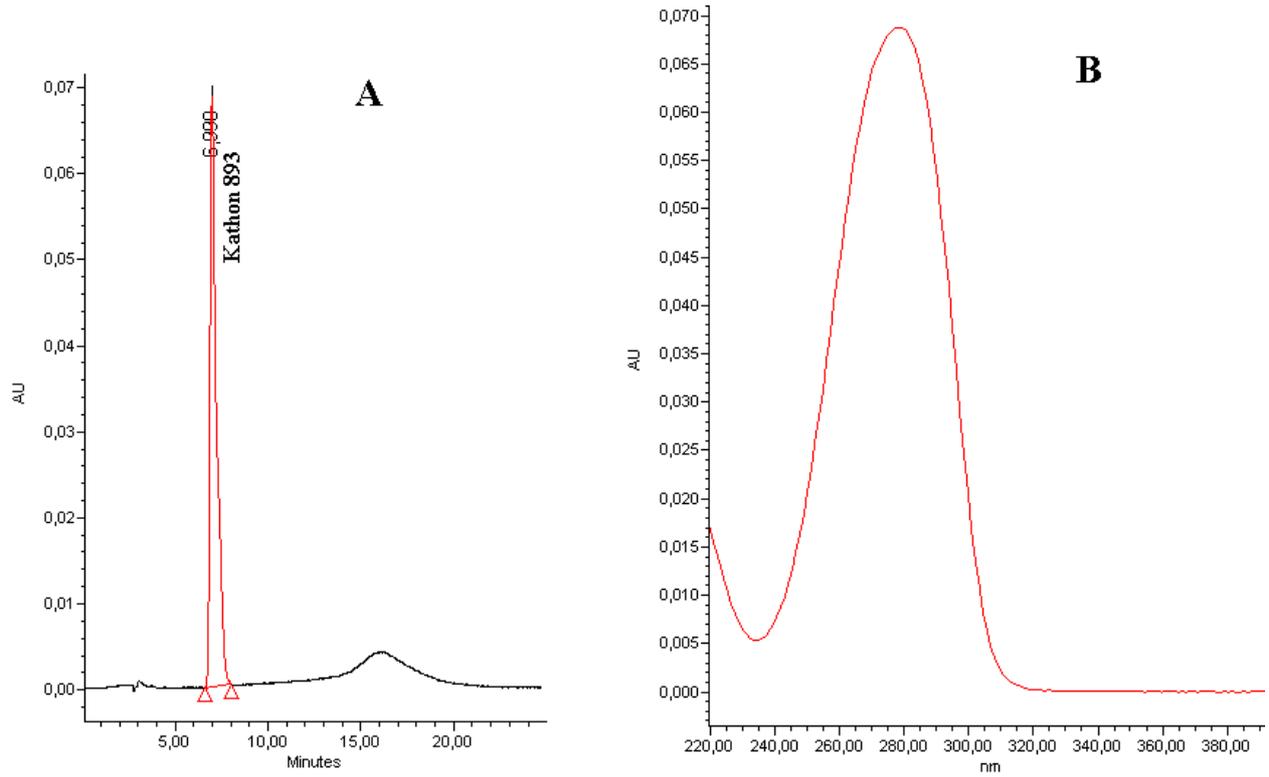
FIGUR 1: HPLC KROMATGRAM (A) OG SPEKTRA (B) AF DICHLOROPHEN (0,006%), OG TRICLOSAN (0,005%) OG TRICLOCARBON (0,001%)



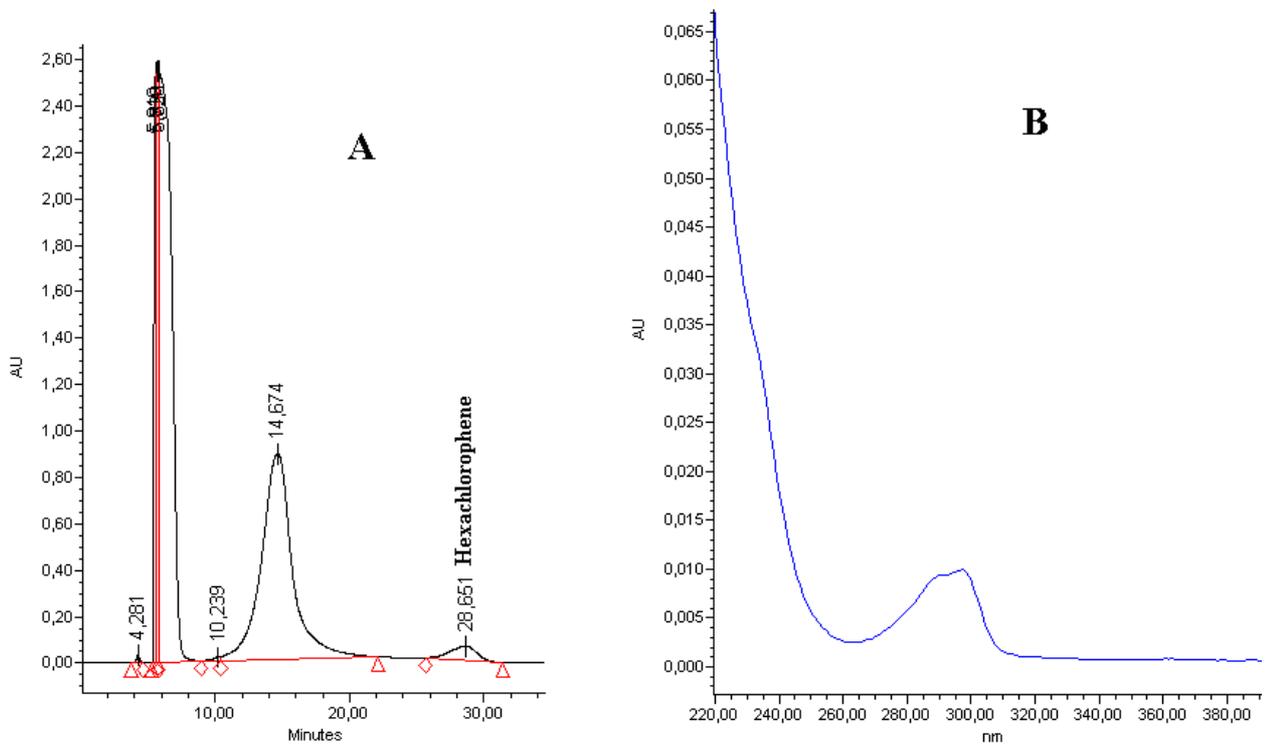
FIGUR 2: HPLC KROMATGRAM (A) OG UV SPEKTRA (B) AF 0,001 % KATHON CG (METHYLISOTHIAZOLINONE OG CHLOROMETHYLISOTHIAZOLINONE)



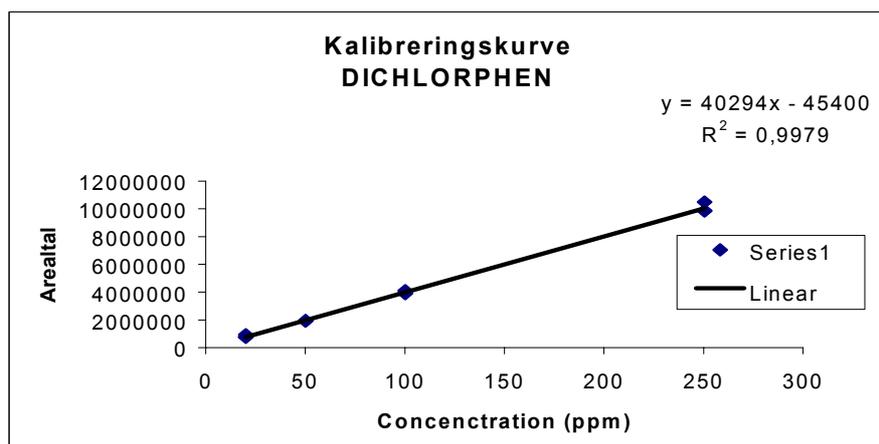
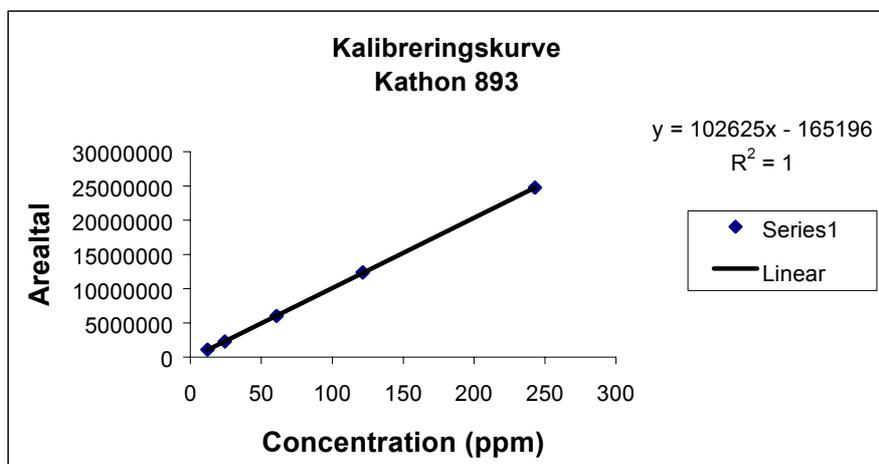
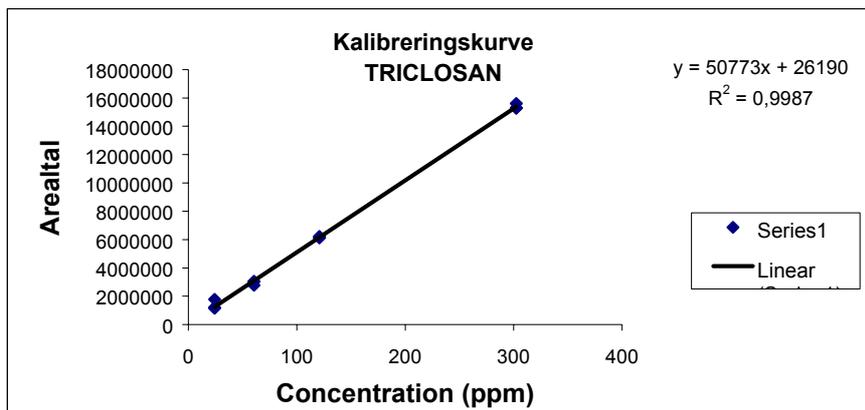
FIGUR 3: HPLC KOMATOGRAM (A) OG UV SPEKTRUM (B) AF 0,001 % KATHON 893



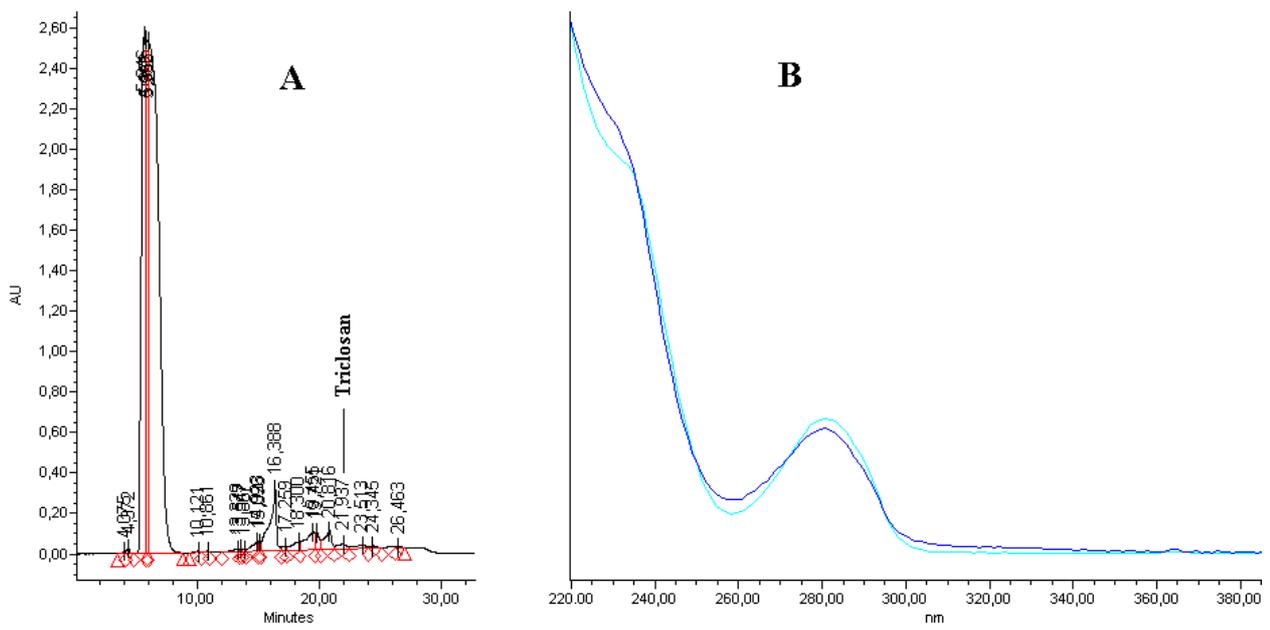
FIGUR 4: HPLC KROMATOGRAM (A) OG UV SPEKTRUM OF HEXACHLOROPHENE 0,01%. (DEN STORE TOP VED 5,8 MIN ER OPLØSNINGSMIDDELTOP, OG TOP VED 14,6 MIN ER EN SPØGELSESTOP)



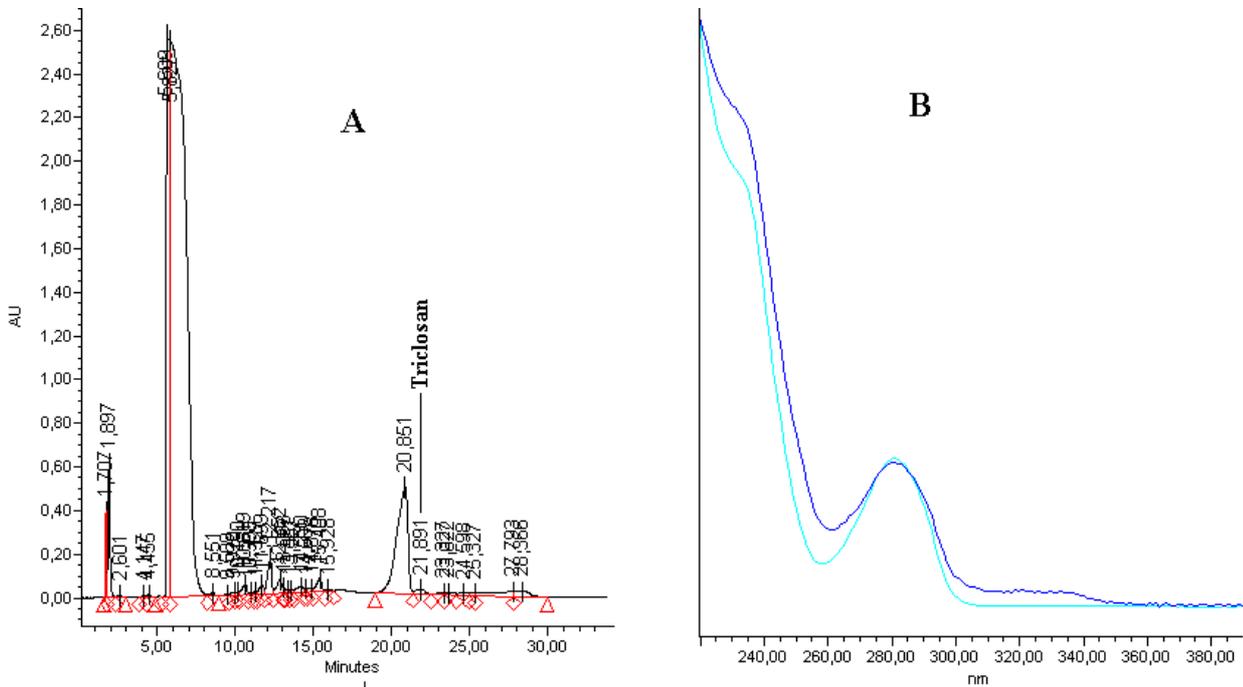
FIGUR 5: KALIBRERINGSKURVE AF DE UDVALGTE ANTIMIKROBIELLE MIDLER



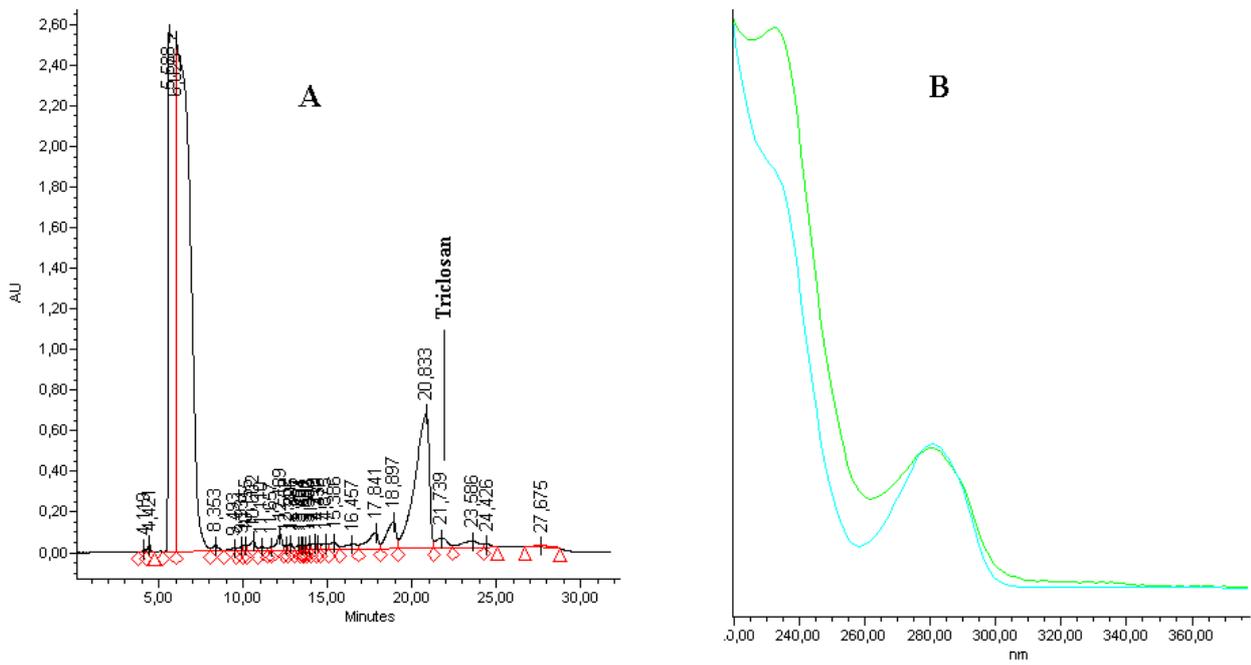
FIGUR 6: IDENTIFIKATION AF TRICLOSAN I HPLC KROMATOGRAM (A) AF PRØVE 2-937 OG SPEKTRUM MATCH (B)



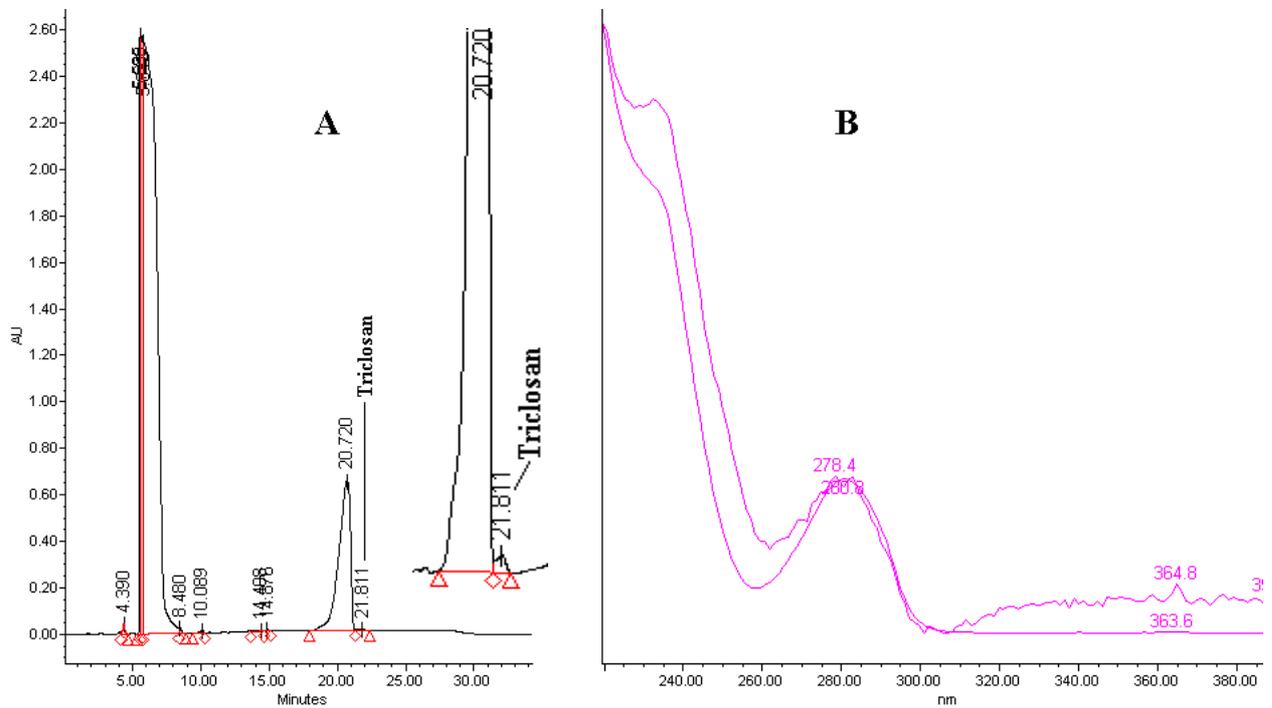
FIGUR 7: IDENTIFIKATION AF TRICLOSAN I HPLC KROMATOGRAM (A) AF PRØVE 2-938 OG SPEKTRUM MATCH (B)



FIGUR 8: IDENTIFIKATION AF TRICLOSAN I HPLC KROMATOGRAM (A) AF PRØVE 2-939 OG SPEKTRUM MATCH (B)



FIGUR 9: IDENTIFIKATION AF TRICLOSAN I HPLC KROMATOGRAM (A) AF PRØVE 2-942 OG SPEKTRUM MATCH (B)



FIGUR 10: IDENTIFIKATION AF TRICLOSAN I HPLC KROMATOGRAM (A) AF PRØVE 2-947 OG SPEKTRUM MATCH (B)

