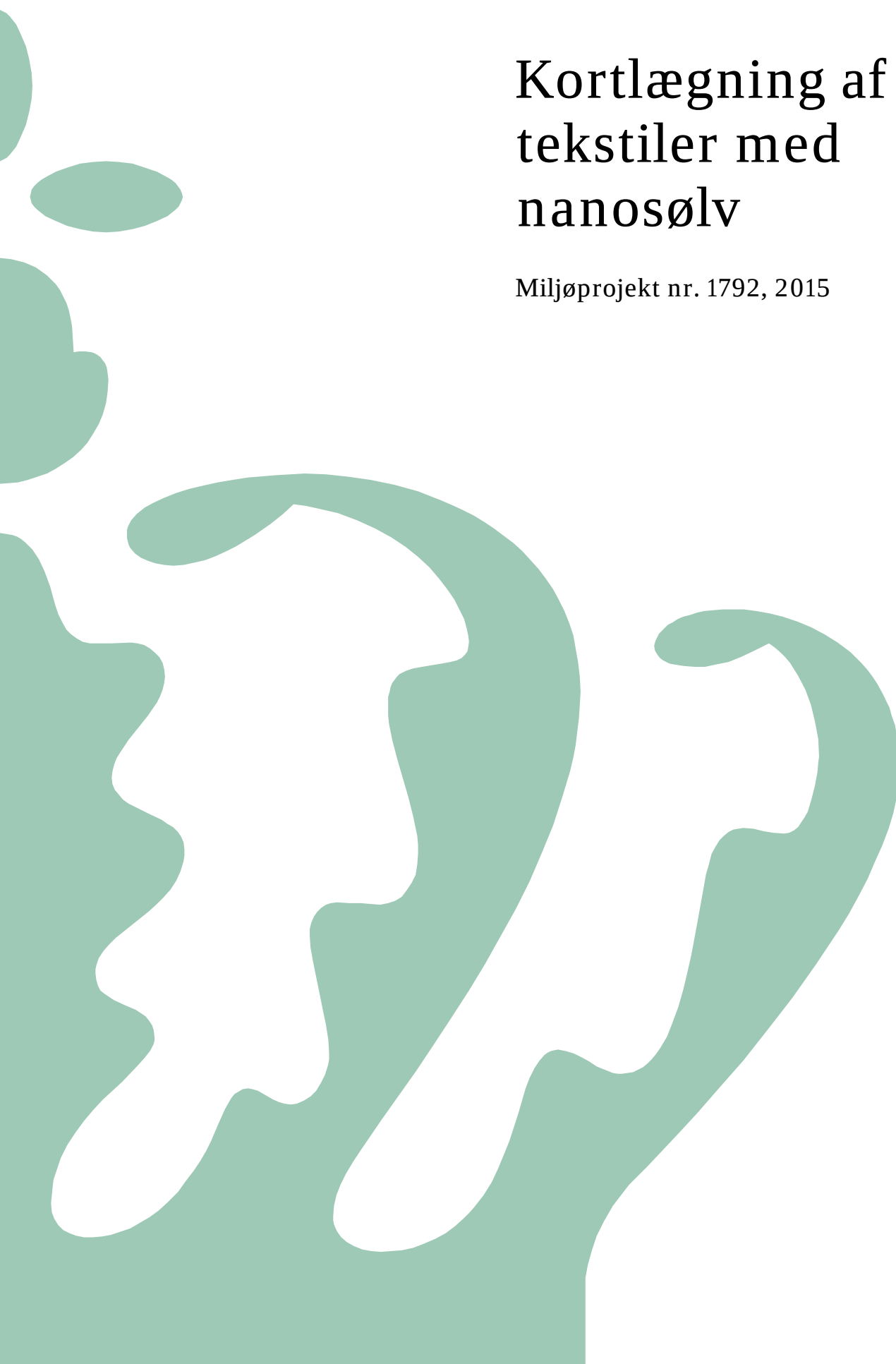


Kortlægning af tekstiler med nanosølv

Miljøprojekt nr. 1792, 2015



Titel:

Kortlægning af tekstiler med nanosølv

Forfattere:

Johnny Rodam, Teknologisk Institut
Mikkel Aaman Sørensen, Miljøstyrelsen
Katrine Bom, Miljøstyrelsen
Flemming Ingerslev, Miljøstyrelsen

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2015

ISBN nr.

978-87-93352-77-3

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. 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

Indhold	3
Forord.....	5
Sammenfatning og konklusion	6
Summary and conclusion	8
1. Introduktion	9
1.1 Baggrund for projektet	9
1.2 Sølv som biocid og definition af nanosølv	9
1.3 Tekstil-teknisk baggrund.....	10
1.4 Formål med kortlægningen	11
1.5 Metoder	11
1.5.1 Kortlægning.....	12
1.5.2 Rekvirering af prøver	13
1.5.3 Analyser for nanosølv i tekstil	13
1.5.4 Detektions- og verifikationsgrænser	21
2. Kortlægning af markedet.....	22
2.1 Indledning.....	22
2.2 Screening af markedet for tekstilprodukter m. indhold af sølv	22
2.2.1 Sportstøj	23
2.2.2 Beklædning.....	23
2.2.3 Lagen/pude/dyner	23
2.2.4 Klude	23
2.2.5 Diverse.....	23
2.3 Identifikation af produkter i Nanodatabasen	23
2.3.1 Sportstøj	25
2.3.2 Klude	25
2.3.3 Beklædning.....	25
2.3.4 Diverse.....	25
2.4 Tekstilvirksomheder fra brancherelaterede internetdatabaser - spørgeskemaundersøgelse.....	25
2.5 Butiksbesøg	26
2.6 Samlet resultat af kortlægningen	26
2.7 Vurdering af kortlægningen	27
2.7.1 Internetundersøgelsen herunder Nanodatabasen.....	27

2.7.2	Spørgeskemaundersøgelse af virksomheder udvalgt fra brancheorienterede databaser	27
2.7.3	Butiksbesøg	27
2.7.4	Samlet vurdering af kortlægningen.....	28
3.	Indkøb af prøver til analyse	29
3.1	Indledning	29
3.2	Indkøb fra internetbutikker.....	29
3.3	Indkøb fra Nanodatabasen	30
3.4	Indkøb fra respondenter.....	30
3.5	Samlet overblik	31
4.	Resultat af analyserne	32
4.1	Kvalitativ og kvantitativ analyse.....	32
4.2	SEM/EDX-analyse	35
	Referencer	37
Bilag 1	SEM/EDX-analyseoversigt	38
Bilag 2	SEM-billeder og røntgenspektre.....	41

Forord

Projektet "Kortlægning af tekstiler med nanosølv til forbrugere på det danske marked" er blevet gennemført fra december 2014 til august 2015.

Rapporten beskriver projektets resultater inklusiv en beskrivelse af kortlægningsarbejdet, indkøb af prøvemateriale, samt kemisk kvalitativ og kvantitativ analyse og partikelstørrelsesundersøgelse gennem skanning elektron mikroskopering.

Resultaterne er baseret på de gennemførte undersøgelser og tilgængelig litteraturstudier, og er gennemført af Teknologisk Institut og er blevet ledet af projektleder Tex.Eng. Johnny Rodam.

Til vurdering af fremskridt og resultater blev der oprettet en styregruppe med følgende medlemmer:

Mikkel Aaman Sørensen, Miljøstyrelsen

Katrine Bom, Miljøstyrelsen

Flemming Ingerslev, Miljøstyrelsen

Johnny Rodam, Teknologisk Institut

Projektet blev finansieret af Miljøstyrelsen som en del af aktiviteterne i den nationale indsats "bedre styr på nanomaterialer" som forløber i perioden 2012-2015.

Sammenfatning og konklusion

Formålet med denne kortlægning er at undersøge forekomsten og tilgængeligheden for den almindelige forbruger af tekstilprodukter med nanosølvpartikler på det danske marked.

Kortlægningen består af 3 delelementer: Først en målrettet undersøgelse af markedet efter produkter der kunne tænkes at indeholde nanosølv. Derefter rekvirering/indkøb af relevante produkter, og endelig en undersøgelse af om produkterne så også virkeligt indeholdt nanosølv partikler. Der er således foretaget en fokuseret eftersøgning i de markedssegmenter, hvor der er størst sandsynlighed for at finde produkter med nanosølv.

Det er vanskeligt at analysere for nanosølvpartikler. En stor del af projektet er derfor brugt på at etablere en pålidelig analyseprocedure. Det blev besluttet at benytte en procedure, som består af 3 trin: Først en følsom kemisk analyse for at verificere, om produktet overhovedet indeholder sølv (dvs. uafhængigt af om det findes i nanoform eller på anden form). Derefter en undersøgelse i scanning elektronmikroskop for at finde eventuelle (nano) partikler, hvis grundstofsammensætning så blev undersøgt ved røntgenmikroanalyse.

Ved kortlægningen blev der fundet 47 tekstilprodukter, der potentielt kunne indeholde nanosølv. Det var imidlertid kun muligt at rekvirere 28 af de identificerede produkter. Årsagen hertil var blandt andet, at visse udenlandske internetvirksomheder ikke gav mulighed for at varerne kunne købes fra Danmark.

Kortlægningen vurderes at give et godt billede af den øjeblikkelige markedssituation, hvor antallet af egentligt tilgængelige produkter på markedet er meget begrænset. Det meget lille antal antyder, at der er tale om et nicheprodukt, hvor salget sigter mod ganske få kundesegmenter.

De 28 vareprøver blev analyseret kemisk for indhold af sølv, og de produkter som indeholdt sølv blev efterfølgende undersøgt i elektronmikroskop, for at eftervise om sølvet fandtes i form af nanopartikler. Ved den kemiske analyse af de 28 produkter blev der fundet 17 prøver, som indeholdt sølv i koncentrationer over den naturlige baggrundsværdi. Ved mikroskopianalysen med skanning elektron mikroskop (SEM/EDX) blev der fundet sølvpartikler i 11 af disse prøver, og i 6 af prøverne fandt man ikke partikler. De fundne sølvpartikler var ikke i nano-størrelse, men havde dimensioner (tværsnit) mellem 0,2 og 2,0 mikrometer, dvs. at partiklerne var større end i nanostørrelse (1 – 100 nm, dvs. 0,001 – 0,1 mikrometer).

De 6 prøver, hvori der blev fundet sølv ved den kemiske analyse, men ingen sølvpartikler ved mikroskoperingen med SEM/EDX, kan principielt godt indeholde nanosølvpartikler, idet der ved mikroskoperingen ikke kan identificeres partikler mindre end 5 nm (tværsnit). Dette vurderes dog som usandsynligt, idet der ifølge producentoplysninger ikke kendes til produktion af nanosølvpartikler i en størrelse på under 5 nm (se afsnit 4.2).

På baggrund af markedskortlægningen og analyseresultaterne kan det konkluderes, at der ikke er fundet tekstilprodukter på det danske marked med indhold af nanosølv. Da den anvendte metodik vurderes at være så god, som det er praktisk muligt, kan det konkluderes, at det er meget usandsynligt, at der på det danske marked på undersøgelsestidspunktet fandtes tekstilprodukter med indhold af nanosølv, som var umiddelbart tilgængelige for almindelige forbrugere.

Summary and conclusion

The purpose of this survey is to investigate the occurrence of textile products containing silver nanoparticles available to the ordinary consumer on the Danish market.

The survey is composed of three elements: first, a targeted investigation of the market for products that could potentially contain silver nanoparticles. Then requisition/purchase of relevant products, and finally an examination to determine whether the products did in fact contain silver nanoparticles. As such, this is not a random sampling of the entire market, but a focused investigation of those segments of the market in which the probability of finding products containing nano silver is the highest.

Analytical investigation of silver nanoparticles is difficult. Thus, a large proportion of the project has been dedicated to establishing a reliable analytical procedure. It was decided to use a procedure consisting of three steps: First, a sensitive chemical analysis to verify that a product does in fact contain silver. Then, examination under scanning electron microscope to detect any (nano) particles, the composition of which was examined by X-ray microanalysis.

As a result of the survey, 47 textile products potentially containing silver nanoparticles were found. However, only 28 samples could be obtained. This was, among other reasons, due to certain internet retailers not having these products available for purchase from Denmark.

The survey is considered to give a good picture of the present situation of the market, where the proportion of actually available products on the market is very limited. The very small proportion suggests that this can be considered a niche product, with sales aimed at very few customer segments.

The 28 product samples were analyzed chemically for silver content and later examined under electron microscope to determine whether the silver was in the form of nanoparticles. By chemical analysis of the 28 products, 17 samples were found to contain silver in concentrations above the natural background value. By microscopic analysis using scanning electron microscopy (SEM / EDX) silver particles were found in 11 of these samples, and in six of the samples no particles were found. The silver particles found were not nano-sized but had dimensions (cross sections) between 0.2 and 2.0 micrometers.

The 6 samples in which silver was found by chemical analysis, but where no silver particles were observed by microscopy (SEM / EDX), could in principle still contain silver nanoparticles, as the microscope cannot identify particles smaller than 5 nm (cross section). This is, however, considered unlikely as, according to manufacturers' information, no manufacturers are known to produce silver nanoparticles of diameters less than 5 nm (see section 4.2).

Based on the market survey and the analytical results it can be concluded that there are probably no – or very few – textile products containing silver nanoparticles available to the ordinary consumer on the Danish Market.

1. Introduktion

1.1 Baggrund for projektet

Nano-sølv kan anvendes i tekstiler som antimikrobielt stof, der hæmmer bakterievækst og derved holder tekstilet lugtfrit og "friskt" gennem længere tid, så tekstilet undgår dårlig lugt og kan anvendes i længere tid uden at blive vasket (fx sokker, sportstøj, sengetekstiler, madras-betræk og lignende).

Teknologisk Institut gennemførte i 2012 en kortlægning, prøvetagning, analyse og vurdering af nanosølv i tekstiler på det danske marked for Miljøstyrelsen¹. Undersøgelsen viste begrænset forekomst af nanosølv i tekstiler. Resultatet var overraskende, dels fordi der generelt var en forventning om, at denne type produkter var mere udbredt end undersøgelsen viste og dels fordi andre informationskilder, herunder Nanodatabasen (www.nanodb.dk) indikerede en større udbredelse af denne type produkter. På grund af denne tvivl ønskedes der derfor en grundigere kortlægning og analyse.

Siden gennemførelsen af førnævnte undersøgelse er den nye biocidforordning tillige trådt i kraft, hvilket bl.a. medførte kommende krav om mærkning af forbrugerprodukter med indhold af nanosølv, samt ændrede regler om godkendelse af nanosølv som biocid.

1.2 Sølv som biocid og definition af nanosølv

Betegnelsen "nano" kommer af det græske "nanos" og betyder "dværg". I dag er nano en matematisk enhed som betyder 10^{-9} , - eller 1/1.000.000.000.

I litteratur, industri og lovgivning, anvendes der i mange tilfælde forskellige definitioner af et nanomateriale, hvilket er tydeligt eksemplificeret ved definitionerne udarbejdet af ISO, EFSA og OECD. Denne heterogenitet gør det i mange tilfælde svært at opnå en fælles forståelse og derigennem også en diskussion om anvendelsen og udbredelsen af nanomaterialer.

I indeværende projekt anvendes EU-Kommissionens henstilling nr. 2011/696/EU om definitionen af nanomaterialer:

Et naturligt, tilfældigt opstået eller fremstillet materiale, der består af partikler i ubundet tilstand eller som et aggregat eller som et agglomerat, og hvor mindst 50 % af partiklerne i den antalsmæssige størrelsesfordeling i en eller flere eksterne dimensioner ligger i størrelsesintervallet 1-100 nm. (nanometer).

¹ Environmental Project No. 1432, 2012, "Assessment of nanosilver in textiles on the Danish market".

Nanosølv

Sølvets biocideffekt kommer gennem udskillelsen af sølvioner (Ag^+) fra metallets overflade. Der er således sammenhæng mellem sølvpartiklernes størrelse og deres samlede overflade. Hvis diameteren på partiklerne således reduceres med en faktor 10, forøges det samlede overfladeareal med en faktor 10 for den samme masse. Der er derfor et lineært sammenhæng mellem partikeldiameter og overfladeareal. Ved anvendelsen af nanopartikler på 50 nm opnås således et overfladeareal, der er 1.000 gange så stort, som hvis diameteren er 50 μm . Dermed udskilles også 1.000 gange flere sølvioner ved samme masse. Hertil kommer at man kan opnå en mere homogen fordeling af partiklerne, hvis de er mindre og der dermed er flere af dem.

Sølvionernes biocide effekt foregår på tre niveauer:

- Ødelæggelse af bakteriernes membranstruktur, hvorved vigtige cellebestanddele beskadiges.
- Reaktion med bakteriens nukleinsyre, hvorved celledelingen og dermed formeringen forhindres.
- Deaktivering af bakteriens cellemetabolisme gennem indtrængning i cellekernen.

Sølv er således en særdeles effektiv biocid, og samlet set vil mindre partikelstørrelser kunne resultere i mindre sølv i de enkelte tekstiler, eller en langt højere virkningsgrad ved samme masse.

Sølv, herunder nanosølv, finder i dag anvendelse i et bredt udvalg af forbruger produkter, bl.a. i køkkenudstyr (pander, skærebræt, hårde hvidevarer), sårpleje og tekstiler. Dog indikerer Miljøprojekterne 1581 og 1451, at brugen af nanosølv inden for eksempelvis hårde hvidevarer er blevet mindre udbredt de seneste år.

Sølv har igennem årtusinder været anvendt som biocid, omend bakterier naturligvis dengang var ukendte, og i oldtidens Egypten blev det sjældne og meget kostbare sølv betegnet som "Det hvide guld" og som et symbol på renhed².

1.3 Tekstil-teknisk baggrund

Sølv er et særdeles effektivt biocid, men da sølvpartiklerne er temmeligt bekostelige og applikationsprocessen er forbundet med ekstra produktionsomkostninger, vil producenterne ud fra et økonomisk synspunkt forsøge at reducere koncentrationen på tekstilerne samtidig med at biocideffekten forbliver den samme. Samlet set vil mindre partikelstørrelser kunne resultere i mindre sølv i de enkelte tekstiler, og omvendt vil den reducerede partikelstørrelse og dermed de forbundne reducerede omkostninger på sigt medføre, at det bliver attraktivt for flere producenter at sælge nanosølvholdige tekstiler.

De ekstra produktionsomkostninger forbundet applikationsprocessen ligger i Europa mellem 15% og 30%³, mens de i eksempelvis Kina udgør en langt større andel af de samlede produktionsomkostninger.

² <http://www.ancientegyptonline.co.uk/>

³ "Entsorgung nanosilberhaltige Abfälle in der Textilindustrie – Massenflüsse und Behandlungsverfahren" gennemført af Hochschule für Technik Rapperswil og UMTEC (Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik für Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern, Schweiz. Pkt.4.1 "Wertschöpfungskette"

Sølvpartiklerne kan overordnet påføres tekstilet på tre forskellige måder:

- Indarbejdning i fiberfremstillingen, hvorved sølvpartiklerne tilføres smeltmassen og befinder sig inde i kemifiberen (polyester, polyamid etc.)
- Applikation under tekstilforædlingen sammen med et bindemiddel, som skal sikre at effekten har en vis permanens.
- Applikation uden bindemiddel, og dermed ingen eller meget lidt permanens. Processen anvendes i professionelle vaskerier, og sjældnere i tekstilforædlingsvirksomheder.

Sølvpartikler til anvendelse inden for biocidbehandling af tekstiler findes i forskellige udformninger: Sølvionbyttere, sølvsalte og metallisk sølv, hvoraf kun metallisk nanosølv entydigt hører ind under definitionen nanosølv ifølge EU-definitionen (kapitel 2.1). Produkterne anvendes i forskellig udstrækning, men den typiske indsatskoncentration er mellem 10 mg og 100 mg pr. kg tekstil (10 og 100 ppm).

Hos forbrugerne er det typiske anvendelsesområde kropsnære produkter, som optager kroppens sved. Således er langt den største artikelgruppe inden for sports- og aktivbeklædning, sokker/strømper, undertøj og T-shirts.

1.4 Formål med kortlægningen

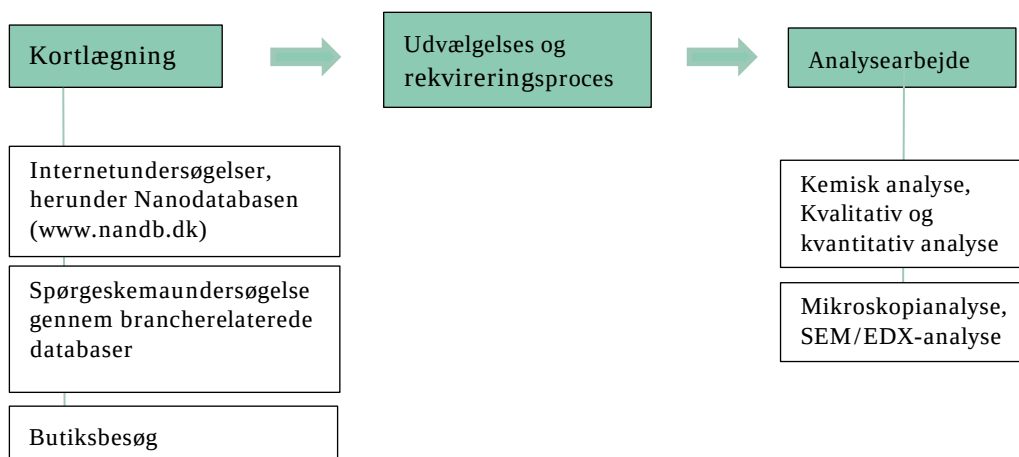
Med indeværende opgave ønskede Miljøstyrelsen en opdateret kortlægning af tekstiler til private forbrugere på det danske marked (herunder i Forbrugerrådets/Det Økologiske Råds database ("Nanodatabasen")), der indeholder sølv i nanoform.

Det ønskedes samtidigt undersøgt om de tekstilprodukter, der var angivet at indeholde nanosølv i Nanodatabasen (www.nanodb.dk) rent faktisk indeholdt nanosølv, hvis produkterne kunne skaffes. Endvidere ønskedes en beskrivelse af, hvad de nye regler på bioområdet betyder for forbrugere af tekstilprodukter med nanosølv.

1.5 Metoder

Opgaven var overordnet opdelt i tre overordnede delprocesser

1. Kortlægning. Hvor det ved gennemførelsen var magtpåliggende at der blev foretaget en yderst grundig undersøgelse af markedet, for at fremfinde flest muligt potentielle forhandlere, og dermed sikre grundlaget for størst muligt prøveomfang.
2. Prøveekvirering. Den gennemførte kortlægning af markedet skulle efterfølgende udmunde i en udvælgelses- og rekvireringsproces, hvor målet var at rekvirere op til 50 prøver til analysearbejdet.
3. Analysearbejde. Efter rekvireringen af prøverne skulle disse underkastes en kemisk analyse for at verificere og kvantificere indholdet af sølv, samt et mikroskoperingsarbejde, hvor sølvpartiklerne skulle analyseres gennem SEM/EDX-analyse for at undersøge partikelstørrelsen, og derigennem konstatere om de enkelte prøver indeholdt nanosølv eller sølv.



FIGUR 1
OVERSIGT OVER PROJEKTETS PROCESFORLØB

1.5.1 Kortlægning

Det blev besluttet at gennemføre kortlægningsarbejdet gennem tre søgemuligheder, som ovenfor beskrevet. Tilsammen udgjorde disse en meget dækkende undersøgelse af det danske tekstilmarked, hvor der blev sigtet på at få alt med, men også samtidigt at fokusere på de delområder, hvor der var størst sandsynlighed for at finde tekstilprodukter, som indeholdt sølv eller nanosølv. Kortlægningen gav således et dækkende billede af det danske marked. I de næste afsnit beskrives det gennemførte kortlægningsarbejde nøje.

1.5.1.1 Undersøgelse af internettet efter tekstilprodukter med sølv

Indledningsvis er der blevet gennemført en screening af internettet efter tekstilprodukter med sølv, som via deres produkt navn, produkt beskrivelse og/eller markedsføringsmateriale antyder at de indeholder sølv.

De identificerede produkter er efterfølgende blevet kategoriseret og produkterne er blevet beskrevet med henblik på beskrivelsen af sølvet, produkttype og forventet udbredelse på det danske marked.

Screeningen er blevet opdelt i to dele:

Screening af tekstilprodukter m. indhold af sølv i Nanodatabasen (udarbejdet af Det Økologiske Råd, Forbrugerrådet Tænk og DTU miljø)

Screening af danske og/eller dansksprogede internetbutikker samt danske virksomheder, som markedsfører tekstilprodukter m. indhold af sølv

Internetbutikkerne er blevet identificeret vha. google igennem kombinationer af følgende søgeord:

Sølv/Nanosølv/Nano Sølv/biocid/kolloidt

Selvrensende/ Antibakteriel/ Desinficerende/ Hygiejne

Tøj/beklædning/sportstøj/sokker/T-shirt/bukser/polyester

1.5.1.2 Tekstilvirksomheder fra brancherelaterede internetdatabaser - spørgeskemaundersøgelse

Til sikring af at alle søgemuligheder blev dækket, blev der iværksat en undersøgelse af tilgængelige tekstilvirksomheder i databasen <https://businessinsight.experian.dk/> (Tidligere "Købmandsstandens Oplysning"). I denne blev der foretaget søgning efter tekstilvirksomheder indenfor "detailvirksomheder", "fremstillingsvirksomheder" og "engrosvirksomheder". Disse udgjorde tilsammen alle registrerede virksomheder i Danmark, som forhandlede tekstiler.

I alt blev der lokaliseret 11.772 tekstilvirksomheder. Af disse havde ca. halvdelen registreret en e-mail adresse, og da også større virksomheder ikke havde registreret en e-mailadresse, blev der foretaget manuelle søgninger for at tilvejebringe oplysningerne på disse. I alt endte søgningen med 6.346 virksomheder med e-mail adresser. Da nogle virksomheder var registreret i mere end én af databaserne, blev dubletter fjernet, ligesom nogle større virksomheder havde flere afdelinger og derfor var registreret flere gange. I alt blev således 786 fjernet fra listen.

En spørgeskemaundersøgelse var blevet udarbejdet gennem ”Enalyzer”, som tilbød online software og konsulentrådgivning til spørgeskemaundersøgelser. Spørgeskemaet blev udsendt til i alt 5.522 e-mail adresser, idet programmet eliminerede yderligere 42 oversete dubletter.

Samlet udgjorde undersøgelsen en meget stor andel af de danske virksomheder, som forhandlede tekstilprodukter. Af tidsmæssige årsager var det ikke muligt at fremskaffe e-mail adresser på alle virksomheder, men der blev kun udeladt virksomheder med under 10 ansatte, hvis disse ikke havde angivet en e-mail adresse. Alle øvrige større virksomheder blev fundet manuelt, hvis e-mail adressen manglede.

1.5.1.3 Kontrol i udvalgte butikker

For at sikre, at der ikke var blevet overset varer i den foregående del af kortlægningsarbejdet, blev der på baggrund af resultaterne gennemført undersøgelser i udvalgte butikker. Da langt hovedparten af produkterne blev fundet inden for sport- og aktivområdet, blev der fokuseret på sportsforretninger og andre butikker, som forhandler sportsprodukter.

1.5.2 Rekvirering af prøver

Efter afslutning af den samlede kortlægning blev resultatet fremlagt for Miljøstyrelsen, og det blev besluttet at der skulle forsøges at tilvejebringes prøver fra alle de fundne leverandører.

Ved rekvireringsprocessen blev samtlige leverandører forsøgt kontaktet enten telefonisk eller pr. e-mail. Dette skulle gennemføres for at sikre, at det var de rigtige produkter, som blev rekvireret, og at prøverne rekvireres i det rigtige omfang. På hjemmesiderne fremgik det ikke altid hvilke af produkterne, der indeholdt sølv/nanosølv, og for at sikre at intet blev overset, blev det efterspurgt om alle deres produkter, der evt. kunne indeholde sølv/nanosølv. Samtidig blev det herigennem også sikret, at der ikke blev rekvireret flere forskellige produkter fra en leverandør, hvis det viste sig, at de anvendte samme sølvpartikler på flere produkter.

Rekvireringsarbejdet blev dermed i princippet sidste instans, der førte til det endelige resultat af kortlægningsarbejdet.

1.5.3 Analyser for nanosølv i tekstil

De udvalgte tekstiler blev analyseret for sølv og nanosølv efter nedenstående retningslinjer.

1.5.3.1 Kvalitative og kvantitative analyser for indhold af sølv

De kvalitative og kvantitative analyser for nanosølv blev udført ved induktivt koblet plasmateknik kombineret med massespektrometrisk detektion (ICP-MS), hvor der kan analyseres for tungmetaller på koncentrationsniveauer ned til 0,001 mg/kg

Ved metoden blev ca. 0,5 g prøve destrueret med koncentreret salpetersyre i en autoklave og efterfølgende opvarmning med mikrobølger i en mikrobølgeovn. Ved metoden bringes sølv på opløst form, og destruatet blev analyseret for sølvindhold ved ICP-MS ved kvantificering over for certificerede standarder. Der blev gennemført dobbeltbestemmelser. Metodens detektionsgrænse var 0,001 mg/kg (0,001 ppm), og der blev gennemført en kontrol af testudstyrets nøjagtighed, som lå på 3% ved 10,0 mg/kg sølv. Resultaterne blev angivet i mg/kg.

Der blev taget udgangspunkt i en Oeko-Tex® metode M-21, som anvendes til analyse for tungmetaller i tekstiler.

1.5.3.2 Undersøgelse af størrelse og fordeling af nanosølvpartikler på overfladen af tekstiler

Ved SEM/EDX-undersøgelsen blev de enkelte tekstilprøvers overflader analyseret for nanosølvpartikler. Undersøgelsen af tekstilprøverens overflade medførte, at der blev foretaget en analyse af overfladen af de enkelte fibre i tekstilet. Tekstilfibrener overflade blev undersøgt i scanning elektronmikroskop (SEM) med faciliteter til røntgenmikroanalyse (EDX).

Ved SEM/EDX-undersøgelsen blev partiklerne lokaliseret på overfladen af tekstilfibrene, og partiklernes grundstofsammensætning bestemmes. Partiklernes størrelser opmåles. Partikelformer dokumenteres i SEM-billeder. SEM-teknikken havde for prøver med gode elektriskledende egenskaber en opløsningsevne på ca. 4-5 nm. Det var derfor ikke muligt at lokalisere partiklerne med diametre under 5 nm. Opløsningsevnen for punktanalyser udført med EDX-teknikken er ca. 1 µm.

Ved undersøgelsen var det nødvendigt, at nanosølvpartiklerne lå på fibreoverfladen, således at de kunne lokaliseres. Hvis nanosølvpartiklerne var integreret inde i fibre, hvilket udelukkende var muligt ved syntetiske fibre, var det kun de partikler, som lå helt ude ved fiberoverfladen, som kan detekteres. Partikler, som befandt inde i fibre, og som ikke var ved fiberoverfladen, vil dels ikke kunne identificeres ved SEM/EDX-analysen, og dels havde de ingen antibakteriel effekt, idet de ikke kan udskille de nødvendige aktive sølvioner.

De enkelte tekstilprøver, der blev undersøgt ved SEM/EDX-teknikken, måtte maksimalt være 2 x 2 cm med en tykkelse på maksimalt 0,3 cm.

Det antages, at sølvnanopartiklerne havde diametre tæt på SEM-teknikkens opløsningsevne. Det vil af samme årsag være en arbejdskrævende opgave at lokalisere enkeltpartikler på overfladen af tekstilstykkerne.

Resultatet af undersøgelsen vil i billedform forsøge at beskrive, hvordan og hvor nanosølvpartiklerne lå på overfladen af de undersøgte tekstilprøver. Der vil i beskrivelsen blive lagt vægt på at dokumentere, om nanosølvpartiklerne klumpede sammen, eller om de spredte sig i monolag over tekstilfibrene. Der vil på hver af de undersøgte prøver blive forsøgt opmålt diametre af ca. 20 partikler/klumper af partikler på overfladen.

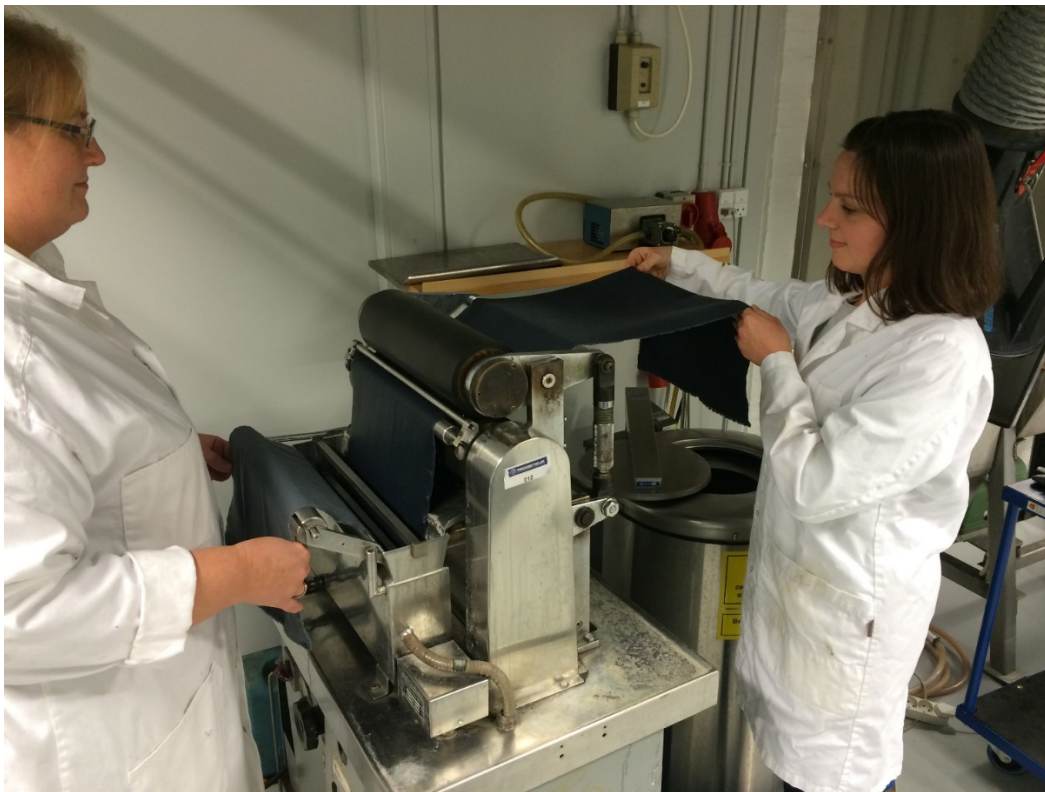
1.5.3.3 Verifikation af måleudstyr

I forbindelse med projektet var det magtpåliggende at sikre forståelse for måleudstyrets muligheder såvel som begrænsninger. En tidligere undersøgelse gennemført i 2012 havde været udsat for kritik af analysemetodernes nøjagtighed, samt for ikke at kunne udelukke falske positive, det vil sige verificere at fundne partikler med sikkerhed også bestod af sølv. Kritikken havde været målrettet SEM/EDX-teknikken.

Inden projektets påbegyndelse blev et uvildigt analysearbejde gennemført "Evaluering af gennemførlighed af udbud J.nr. MST-615-00074": "Kortlægning af nanosølv i tekstiler til forbrugere i Danmark" af Alstrup R&F Nano og rapportens resultater og anbefalinger diskuteres. Det blev konkluderet at anvendelsen af det i rapporten anbefalede måleudstyr ville fordyre omkostningerne til projektet adskillige gange, hvorfor det blev besluttet at anvende det foreslåede udstyr. Samtidig blev det aftalt at gennemføre en verifikation af SEM/EDX-udstyret, således at en validering af udstyrets kapacitet inden for det ønskede måleområde sikres.

En prøve på sølv/nanosølv blev derfor rekvireret fra en kemisk virksomhed, så denne kan undergå en SEM/EDX-analyse. Det pågældende sølv skal ligeledes appliceres i et stykke tekstil i forskellige koncentrationer for at finde detektionsgrænsen inden for den af producenternes anbefalede applikationsområder. Applikationsområdet for sølv/nanosølv var på 10 til 100 ppm, i få specielle tilfælde dog ned til 5 ppm.

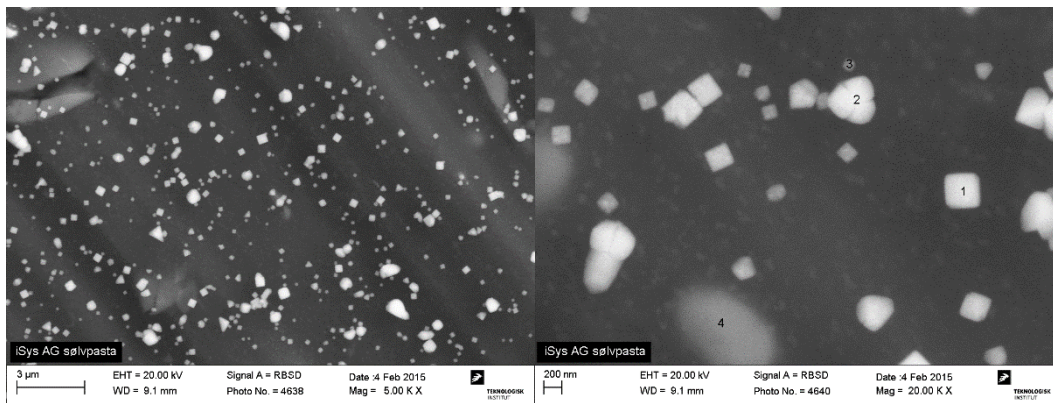
Der blev således foretaget applikationer gennem foulardering (se billede 1) så koncentrationer på hhv. ca. 42 ppm, 20 ppm og 5 ppm blev opnået. Beregningen af koncentrationerne blev foretaget på baggrund af kemikalieleverandørens angivelser af produktets koncentration, koncentrationen af produktet i flotten under applikationen, samt den i laboratoriet opnåede flotteoptagelse. Under applikationsprocessen forelå en vandig opløsning af sølvpartiklerne med en bestemt koncentration, og det var en forudsætning for opnåelse af de ønskede koncentrationer på tekstilet, at denne også blev optaget 100%, og at hverken en større eller mindre andel af sølvpartiklerne dermed blev optaget.



BILLEDE 1

FOULARD ANVENDT TIL APPLIKATION AF SØLVPARTIKLER PÅ TEKSTIL. VED FOULARDERINGEN FØRES TEKSTILET NED I ET FOULARDTRUG, HVORI BLANDINGEN AF VAND OG SØLVPARTIKLER BEFINDER SIG. TEKSTILET MÆTTES MED BLANDINGEN, OG FØRES MELLEMLIGT TO GUMMIEREDE VALSER, SOM PRESSER OVERSKYENDE BLANDING AF, SÅLEDES AT EN VELDEFINERET MÆNGDE SIDDER TILBAGE PÅ TEKSTILET. BLANDINGEN KALDES I FAGSPROGET EN "FLIOTTE", OG MÆNGDEN DER OPTAGES AF TEKSTILET BETEGNES SOM FLOTTEOPTAGELSE. DENNE ANGIVES I VÆGTPROCENT, OG VED DE GENNEMFØRTE LABORATORIEFORSØG LÅ FLOTTEOPTAGELSE PÅ 65%. TEKSTILET TØRRES, OG ER EFTERFØLGENDE KLAR TIL AT BLIVE ANALYSERET. BILLEDET ER TAGET FOR ILLUSTRATION AF METODEN, OG FOULARDTRUGET INDEHOLDER UDELUKKENDE VAND

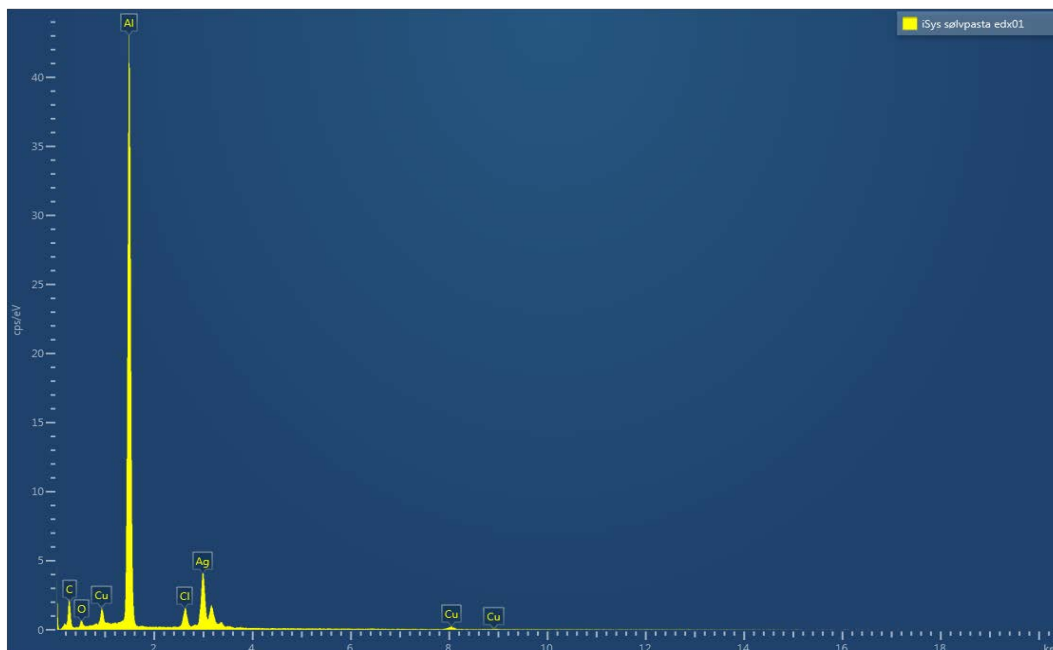
Ved SEM/EDX-analysen af substansprøven blev en prøve udtørret på en aluminiumsplade, og efterfølgende undersøgt (Se billede 2). Det kunne konkluderes, at der ikke er tale om nanosølv, men sølvpartikler opdelt i to størrelser på hhv. ca. 120 nm og ca. 300 nm. Partiklerne er terningformede og har ens sidelængder. Kemikalieproducenten anvender ikke længere sølvnanopartikler, og der er ikke fundet en producent af nanosølvpartikler, som var villig til at tilsende en substansprøve. Det blev derfor besluttet at gennemføre forsøg med partiklerne alligevel, så vi under fastsatte indsatsmængder kunne verificere analysemetoden, dvs. at partiklerne kan findes, selv ved lave koncentrationer, og at EDX-analysen kan verificere, at det virkelig er sølvpartikler vi ser i mikroskopet.



BILLEDE 2
SEM AF MODTAGET SUBSTANSPRØVE

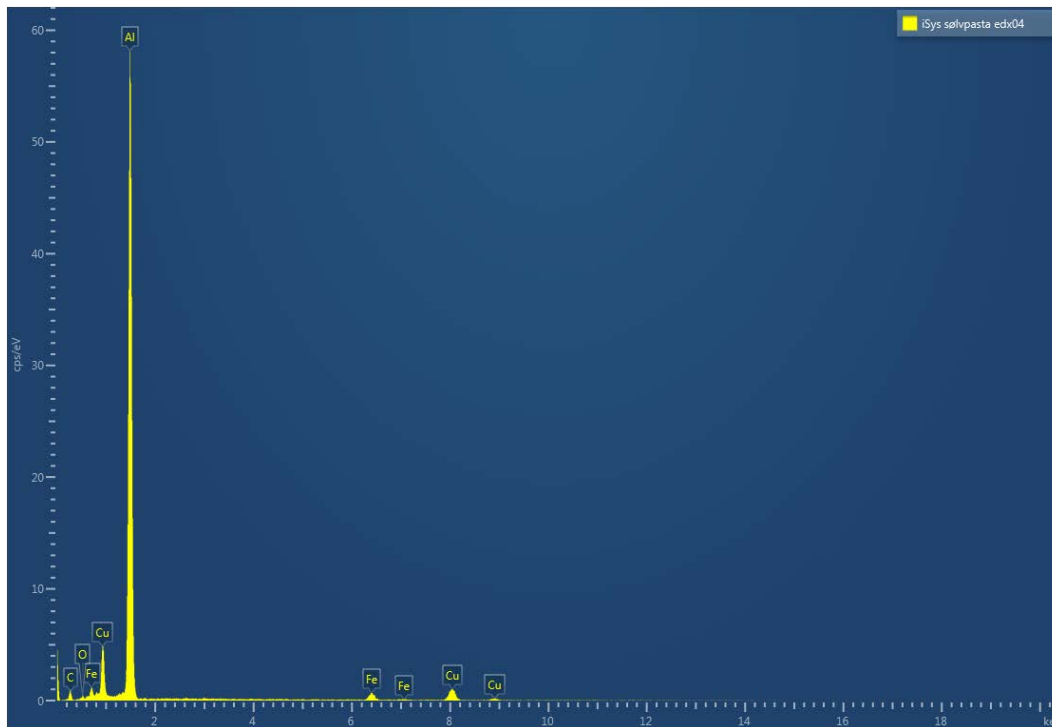
Ved EDX-analysen kunne et tydeligt udslag af aluminium konstateres, men også et tydeligt udslag af sølv (Ag) og klor (Cl), samt andre metaller (se billede 3). Billedet repræsenterer målingen på markeringen 1 på billede 2. Fundet af sølv og klor stemmer fint overens med leverandørens oplysning om, at der er tale om partikler af sølvklorid. Årsagen i den samlede sammensætningen af udslagene består i EDX-analysens virkningsmåde:

Der måles på en kubikmikrometer, og inden for dette område medtages alle atomer i analysen. Således forårsages det store udslag af selve den aluminiumplade hvorpå sølvpartiklerne ligger. Således forventes der ved analyser på tekstiler, at være et stort udslag af kulstof forårsaget af selve tekstilmaterialet. Udslaget af sølvpartiklerne, som fremgår af den grafiske EDX-afbildning, kan på tekstiloverflader variere rimelig meget ved den samme partikelstørrelse. Årsagen til dette er, at det område, hvor der zoomes ind på under mikroskoperingen opvarmes let. Denne opvarmning får fibermaterialet i det pågældende område til at udvide sig en anelse, hvilket resulterer i at målingen ikke bliver gennemført 100% det sted, som operatøren af SEM/EDX-udstyret har sigtet på. Dermed risikerer man at selve partiklen kun delvis eller slet ikke bliver målt, og derfor gennemføres flere målinger for at sikre at der er blevet målt på partiklen. Selv hvis der foretages måling af to "ens" partikler, vil der være variation i størrelserne, hvilket igen resulterer i varierende udslag af Ag.



BILLEDE 3
EDX-ANALYSEBILLEDE

Ved SEM-mikroskopiundersøgelsen reflekteres røntgenstrålerne i afhængighed af atomernes masse. Tunge atomer, som sølv, reflekterer derfor væsentligt mere end kulstofatomer, som tekstilfibre består af. Dette bevirker at sølvpartiklerne lyser tydeligt op, og deraf fremstår tydeligt ved mikroskoperingen i kontrast til det mørke tekstilfibermateriale. Ud fra lysstyrken af partiklerne har man derfor en tydelig indikation af om der er tale om sølvpartikler eller andre partikeltyper. Billede 4 repræsenterer målingen på markeringen 4 på billede 2, og som det ses er der intet udslag på hverken sølv (Ag) eller klor (Cl).

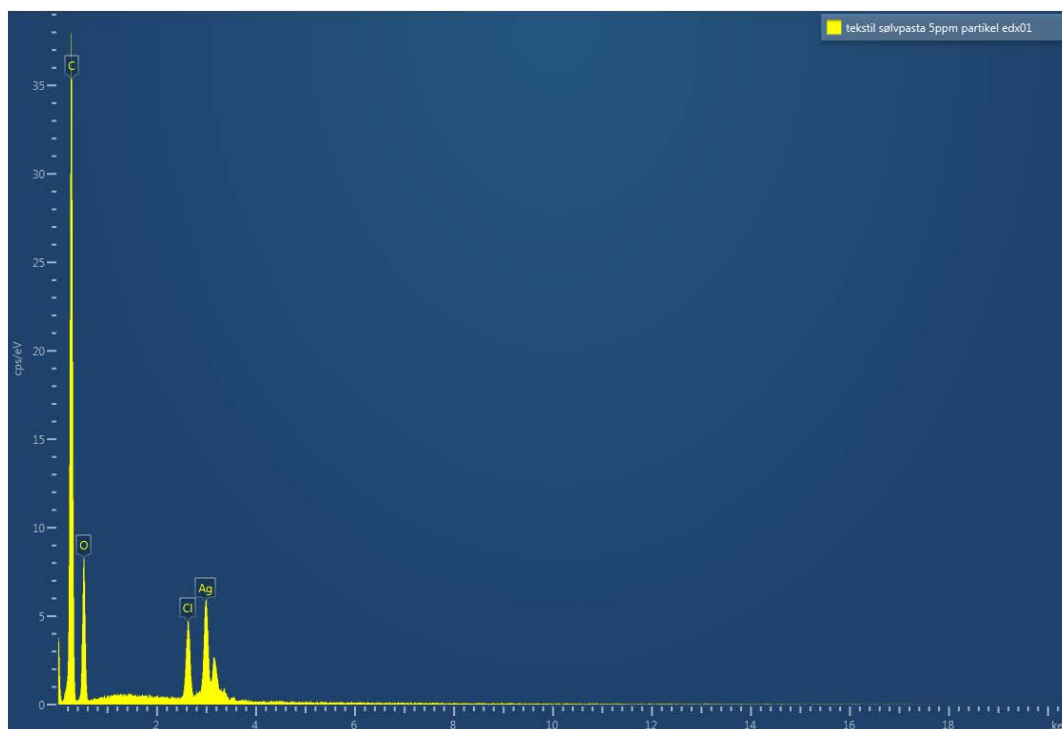
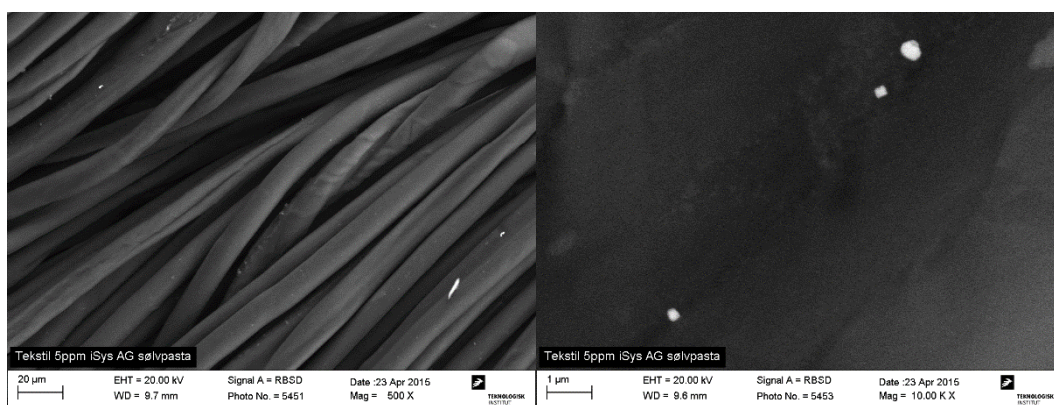


BILLEDE 4
EDX-ANALYSE AF MARKERING 4 PÅ BILLEDE 2.

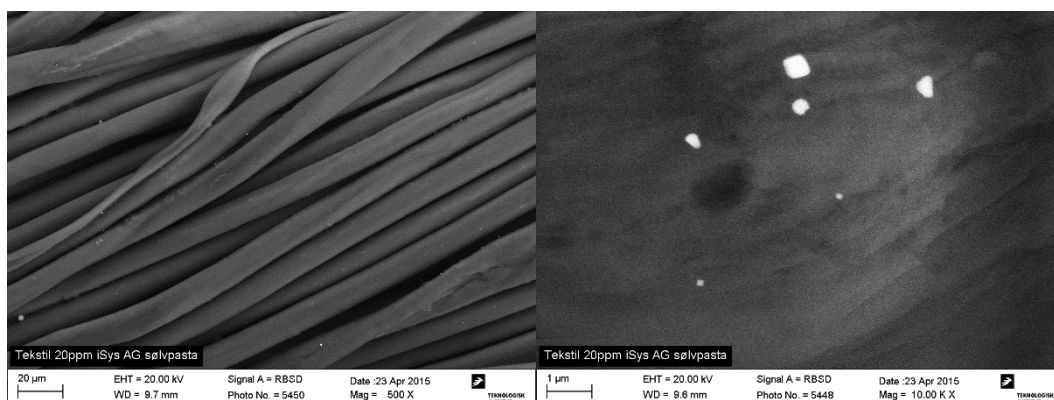
SEM/EDX-analysen af tekstilprøverne med 42 ppm, 20 ppm og 5 ppm viste alle, at

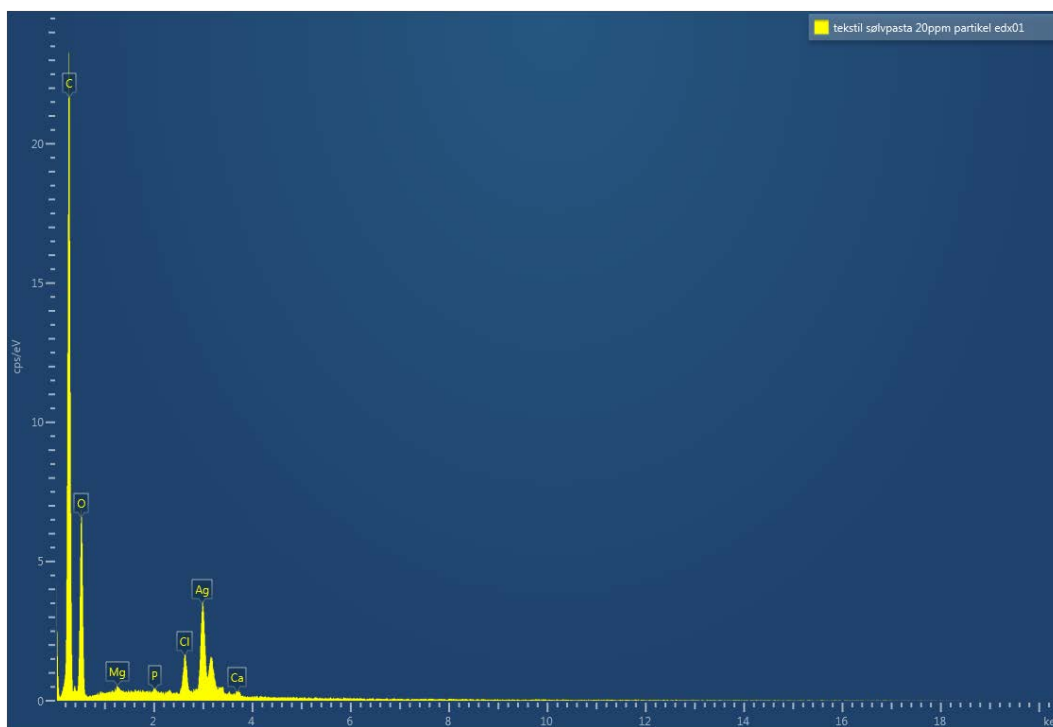
- det var uproblematisk at finde partiklerne, om end mere tidskrævende ved lavere koncentration.
- partiklerne lyser kraftigt op med samme intensitet.
- der er et tydeligt udslag ved EDX-analysen, der sikrer at de analyserede partikler er sølv.
- partiklerne kun i ringe grad agglomererer og danner sammenklumpninger.
- partiklerne ikke ligger 100% jævnt på tekstilet, men at der er områder med større partikeltæthed end andre. Ved SEM/EDX-analysen skulle der derfor søges for at lokalisere områderne, hvor sølvpartiklerne befandt sig.
- områderne med sølvpartiklerne blev mere tidskrævende at lokalisere ved nedsat koncentration, idet områderne uden sølvpartikler blev større, og områderne med sølvpartiklerne mindre, ligesom der i disse var færre sølvpartikler.

Det kan konkluderes, at det ud fra SEM/EDX-analysen kan garanteres, at der ned til en størrelse på 120 nm entydigt kan verificeres, at der er tale om sølvkloridpartikler.

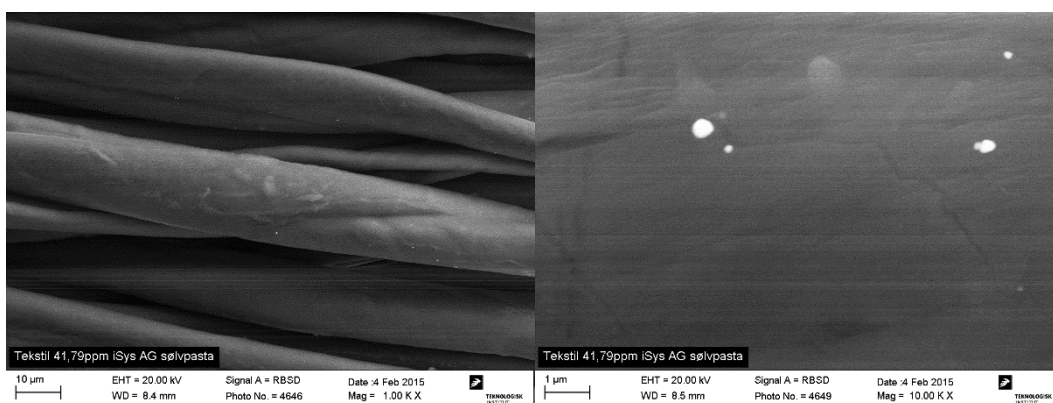


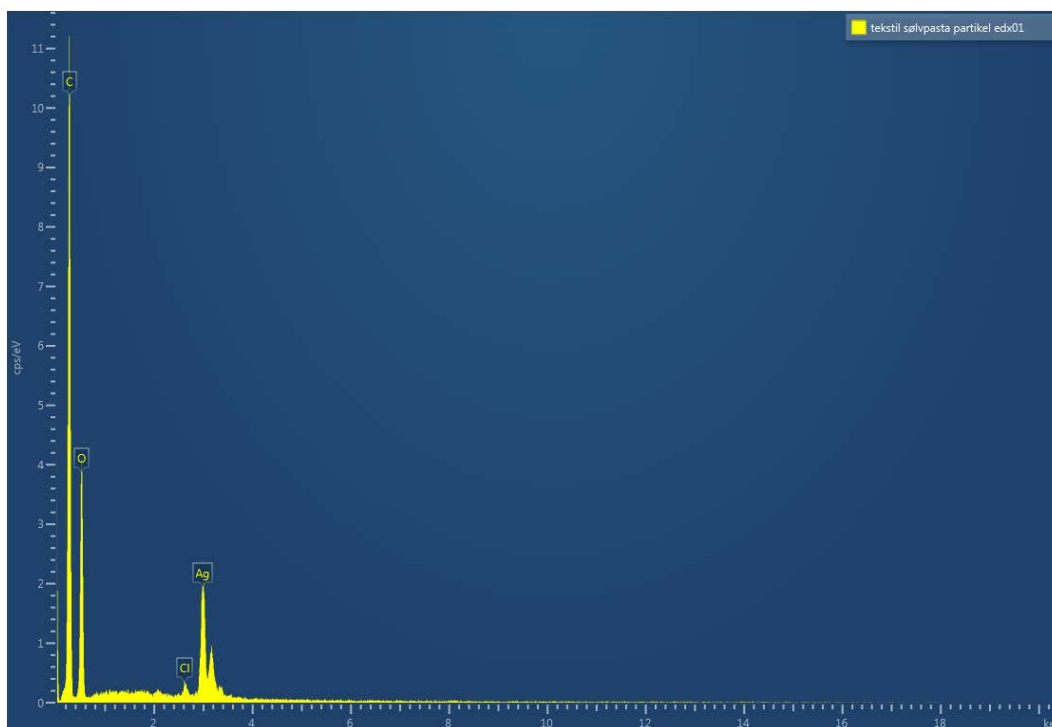
BILLEDE 5
SEM/EDX-ANALYSE VED 5 PPM SØLVINDHOLD





BILLEDE 6
SEM/EDX-ANALYSE VED 20 PPM SØLVINDHOLD





BILLEDE 7

SEM/EDX-ANALYSE VED 20 PPM SØLVKLORID, SVARENDE TIL ET INDHOLD PÅ 14 PPM SØLV

Som det fremgår af de grafiske afbildninger af EDX-analyserne, er der ingen sammenhæng mellem udslaget for sølv (Ag) og indsatsmængden. Dette skyldes dels variationer i sølvpartiklernes størrelse, samt nøjagtigheden i hvor selve målingen bliver foretaget, som beskrevet ovenover.

Prøverne blev efterfølgende underkastet en kvalitativ og en kvantitativ analyse for nanosølv, udført ved induktivt koblet plasmateknik kombineret med massespektrometrisk detektion (ICP-MS), jf. pkt. 1.5.3.1. Der blev gennemført en dobbeltbestemmelse.

Imprægneringskoncentrationer	Målte konc.	Andel [%]
Bomuldsvare uden sølvpartikler	0,012 ppm	
Polyamidvare imprægneret med 5 ppm	3,7 ppm	74,00%
Polyamidvare imprægneret med 20 ppm	14 ppm	70,00%
Bomuldsvare imprægneret med 42 ppm	25 ppm	59,50%

TABEL 1

OVERSIGT OVER IMPRÆGNEREDE KONCENTRATIONER I FORHOLD TIL MÅLTE KONCENTRATIONER.

Resultaterne viser alle, at den fundne mængde på tekstilet er noget lavere end den forventede. I det anvendte produkt er der tale om partikler af sølvklorid, hvilket betyder at de består af både sølv og klor. I forhold til den samlede masse af partiklerne, udgør sølvet 75,26%, hvilket forklarer den lavere mængde fundet ved den kemiske analyse. Yderligere afvigelse kan ligge i måleusikkerheden af metoden, almindelige variationer under imprægneringsprocessen, samt at vandet i højere grad trænger ind i tekstilet end sølvpartiklerne, hvilket medfører, at en mindre del af sølvet ender på tekstilet.

Bomuldsvaren med og uden sølvpartikler er modtaget imprægneret af kemikalieleverandøren, og der er her angivet at flotteoptagelsen var 70%, men der er ikke blevet foretaget en kontrol af

flotteoptagelsen, hvilket kan være forklaringen på afvigelsen i forhold til imprægneringerne med 5 ppm og 20 ppm.

Imprægneringerne med 20 ppm og 5 ppm er gennemført på polyamidvare, og flotteoptagelsen er her blevet målt til 65%, hvorfor en rimelig nøjagtig beregning kunne foretages. Ved reel produktion, hvor mange hundrede eller tusinde meter appliceres, akkumuleres koncentrationen i blandingen, og en ligevægt mellem koncentrationen i badet og på varen indstiller sig rimelig hurtigt omkring den ønskede koncentration på varen.

Den kemiske analyse havde en meget høj detektionsgrad, hvilket var ensbetydende med en følsomhed, som medtog alle "baggrundsforureninger".

På den første prøve "Bomuldsware uden sølvpartikler", er der ikke blevet imprægneret med sølvpartikler. Denne viser ved analysen at indeholde 0,012 ppm sølv, hvilket er resultatet af almindelig proveniensbetinget "forurening" (hvor bomuldsplanten har groet). Der er således stor sandsynlighed for, at der ved produkter med meget lave koncentrationer er tale om "sølvforurening".

Denne sølvforurening kommer fra den jord, hvor bomuldsplanten vokser, og bomuldsplanten optager metaller afhængig af hvor den gror. Yderligere skal her også gøres opmærksom på, at der findes sølv overalt i naturen, ikke mindst i verdenshavene. Planter optager naturligt sølv sammen med andre metalsalte i jordbunden, om end de ikke har behov for sølv. Planterne optages af dyr og fisk, som dermed også naturligt har et indhold af sølv. Man har konstateret at alger kan indeholde op til 200 ppm sølv, fisk indeholder ca. 11 ppm sølv, planter på land indeholder 0,03 – 0,5 ppm sølv og kød fra pattedyr mellem 0,004 og 0,024 ppm⁴. Alle tallene er målt på tørstofindholdet.

Yderligere blev en prøve af et polyester garn, som ifølge leverandøren skulle indeholde nanosølvpartikler, modtaget til analyse fra et følgegruppemedlem.

Ved analysen af de modtagne fibre kunne der, trods ihærdigt arbejde, ikke påvises sølvpartikler! Der var lyse partikler at se under SEM/EDX analysen, men de lyste væsentligt mindre op end sølvpartikler ifølge erfaringen gjorde. Dette var en indikation af, at det drejede sig om partikler med en væsentligt lavere atommasse, end sølvpartikler. Ved EDX-analysen var der intet udslag af sølv, men derimod kunne natrium og klor påvises, hvilket tilsammen blot er almindelig salt.

En mulig forklaring på, at der ikke blev fundet nanosølvpartikler, kunne være, at disse, som beskrevet under 1.5.3.2 var integreret inde i fibre, og at ingen af nanosølvpartiklerne var ved fiberoverfladen, eller at sølvpartiklerne var mindre end analysemetodens detektionsgrænse på 5 nm. For at sikre at problemet ikke lå deri, eller at der var tale om fejl ved SEM/EDX analysen, og for også at validere resultatet af SEM/EDX analysen, blev en kvalitativ røntgenanalyse gennemført i Kemisk og Mikrobiologisk laboratorium. Denne viste ligeledes intet udslag for sølv!

1.5.4 Detektions- og verifikationsgrænser

Detektionsgrænsen for hvor små partikler, der kan findes med SEM/EDX-analysen er som tidligere beskrevet ca. 5 nm. Ved ovenstående verifikationsanalyse er der tydelige udslag for sølvpartikler ned til en størrelse på ca. 120 nm. Ved reduktion i sølvklorid-partiklernes størrelse vil udslaget ved EDX ligeledes blive mindre, idet massen derved reduceres. Ud fra de opnåede resultater vurderes det, at grænsen for, hvornår der ved EDX-analysen er tilstrækkelig masse til at kunne verificere at der er tale om sølvklorid, ligger på en partikelstørrelse på mellem 20 og 30 nm. Hvis der er tale om rene sølvpartikler vurderes det, at grænsen ligger på mellem 15 og 20 nm.

⁴ <http://www.lenntech.com/periodic/water/silver/silver-and-water.htm>

2. Kortlægning af markedet

2.1 Indledning

Kortlægningsarbejdet blev opdelt i følgende delelementer, som samlet skulle sikre, at det danske marked blev kortlagt grundigt for tekstilprodukter, der indeholder sølv.

Internettet, herunder Nanoprodukt databasen

Spørgeskemaundersøgelse af virksomheder udvalgt fra brancherelaterede databaser

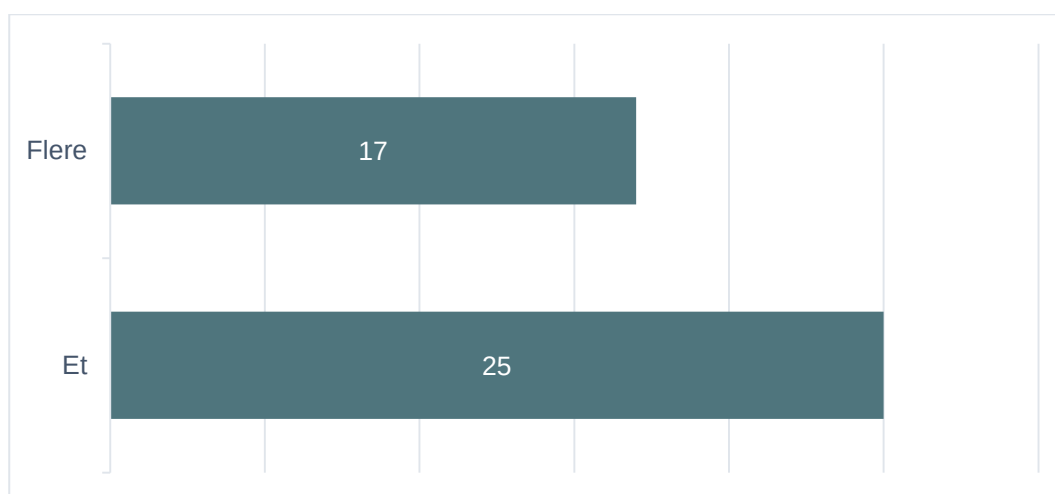
Butikker, der fysisk besøges for ekstra kontrol

2.2 Screening af markedet for tekstilprodukter m. indhold af sølv

For langt hovedparten af de identificerede internetbutikker var produkterne og beskrivelsen af den anvendte sølv meget sparsom, hvorfor det i de fleste tilfælde ikke umiddelbart kunne afgøres om det anvendte sølv kunne karakterises som nanosølv. Således anvendes der i markedsføringsmaterialet udtryk som "sølvpartikler", "sølvbelagt", "indbygget i fibre", "sølv-ioner", "rent sølv", "bearbejdet med sølv", "iboende i fiber", "sølv salt" og "bombarderet med sølv". I andre tilfælde anvendes der i markedsføringsmaterialet varebetegnelser, som eksempelvis "Coolmax sølv", "X-static", "Trevira Bioactive" og "Nano-Ag⁺". Ifølge markedsføringsmaterialet for de identificerede produkter, var sølvet anvendt for at tilføre produktet antibakterielle egenskaber for herigennem at minimere lugt og allergi.

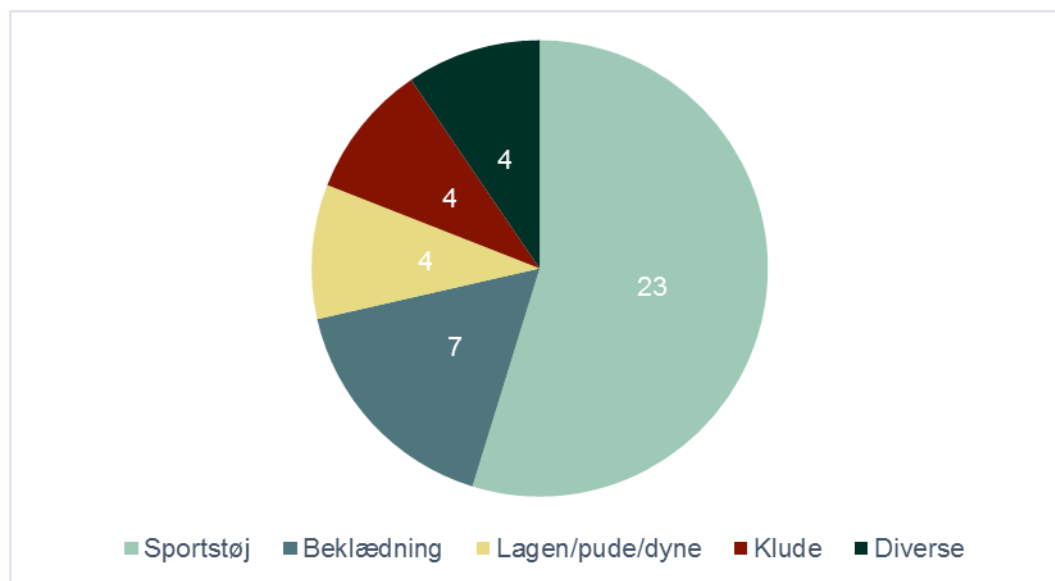
I alt blev der identificeret 42 dansksprogede internetbutikker/virksomheder som markedsfører et eller flere tekstilprodukter, som ifølge produktbeskrivelse og/eller markedsføringsmaterialet indeholdt sølv

I Figur 2 er antallet af identificerede internetbutikker som markedsfører et eller flere produkter med sølv blevet opgjort.



FIGUR 2
OPGØRELSE AF DE IDENTIFICEREDE INTERNETBUTIKKER MARKESFØRER ET ELLER FLERE
TEKSTILER/PRODUKTER MED SØLV.

I det nedenstående er de identificerede internetbutikker blevet grupperet i fem overordnet kategorier, se Figur 3.



FIGUR 3
KATEGORISERING AF INTERNETBUTIKKER SOM MARKEDSFØRER PRODUKTER MED INDHOLD AF SØLV

2.2.1 Sportstøj

Hovedparten (23 butikker) af de identificerede internetbutikker markedsfører sportstøj, hvilket bl.a. inkluderer toppe, T-shirts, cykelbukser (tights), ski-, golf- og tennisbeklædning. Flere af de identificerede butikker markedsfører adskillige produkter fra samme eller forskellige produktserier.

2.2.2 Beklædning

Syv butikker blev i den indledende screening identificeret, og fra seks af disse produkt/produkter kunne umiddelbart købes direkte fra hjemmesiden. Produkterne inkludere bl.a. firmatøj, babytøj, sikkerhedstøj, kliniktøj og undertøj.

2.2.3 Lagen/pude/dyner

I alt blev der identificeret 4 butikker, og fra tre af disse kunne produktet umiddelbart købes direkte fra hjemmesiden. Som navnet på kategorien antyder, inkluderer kategorien både et lagen, en pude og dyner (til voksne og babyer).

2.2.4 Klude

Fire internetbutikker/virksomheder, som markedsfører antibakterielle rengøringsklude med sølv, blev identificeret i den indledende screening.

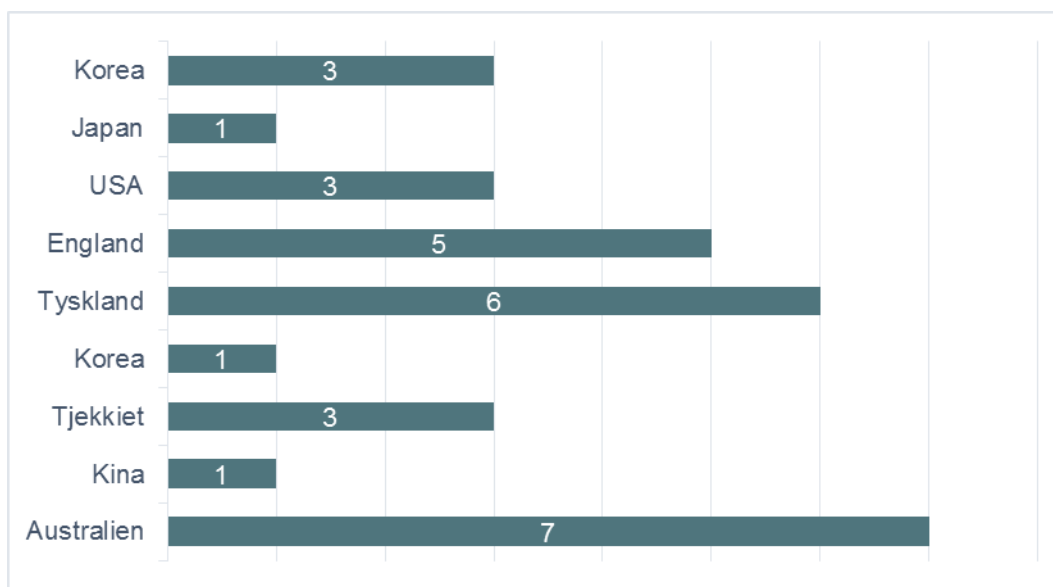
2.2.5 Diverse

Kategorien *Diverse* omfatter 4 internetbutikker, som markedsfører meget forskellige produkter, og som derfor ikke umiddelbart kan kategoriseres. Dette inkluderer bl.a. sårrens, hestedækken, badeforhæng og metervarer.

2.3 Identifikation af produkter i Nanodatabasen

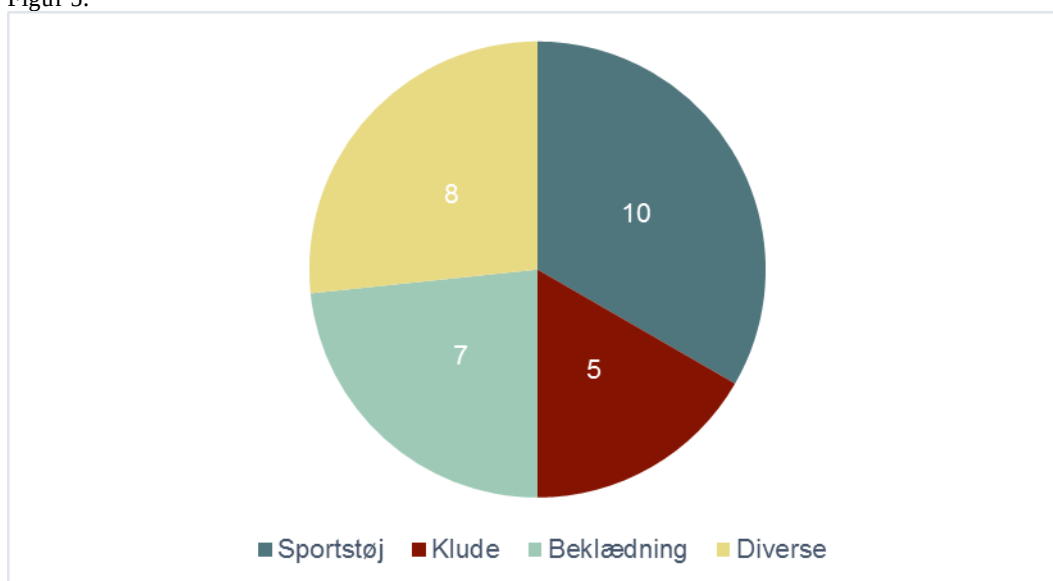
I alt var 203 produkter registreret som indeholdende nanosølv i Nanoprodukt databasen i januar 2015. En nærmere gennemgang af disse viste, at 30 af disse var tekstilprodukter eller sammensatte produkter, hvor tekstil indgik, og hvor tekstildelen formodes at indeholde nanosølv. I mange

tilfælde var produkterne kun sparsomt beskrevet, og det kan derfor ikke udelukkes, at nogle af de identificerede produkter ikke indeholdt sølv/nanosølv. Produkterne som var registreret i databasen, sælges udelukkende fra udenlandske hjemmesider og skal i mange tilfælde indkøbes fra lande, som ikke var inkluderet i EU, eksempelvis Sydkorea, Australien, USA, Japan og Kina (se Figur 4). Ydermere var det for langt hovedparten af produkterne umiddelbart ikke muligt at købe produktet fra den pågældende hjemmeside, hvorfor det forventes at salget fra disse var yderst begrænset. En nærmere gennemgang af de respektive internetbutikker viste, at flere af butikkerne markedsførte adskillige tekstilprodukter, som ifølge markedsføringsmaterialet indeholdt nanosølv, men som ikke var inkluderet i Nanoprodukt databasen. Langt hovedparten af de anførte produkter markedsføres fra mindre hjemmesider.



FIGUR 4
TEKSTILPRODUKTER MED NANOSØLV REGISTERET I NANODATABASEN FORDELT PÅ LANDE (JANUAR 2015)

I det nedenstående var de identificerede produkter blevet grupperet i fire overordnet kategorier, se Figur 5.



FIGUR 5
KATEGORISERING AF TEKSTILPRODUKTER I NANODATABASEN REGISTRET SOM INDEHOLDENDE NANOSØLV (PRIMO JANUAR)

2.3.1 Sportstøj

Der blev i alt identificeret ti sportstøjsprodukter i Nanodatabasen. Seks af de ti produkter i kategorien var undertøj, som anvendes i forbindelse med diverse sportsaktiviteter fx termoundertøj. Derudover var der i kategorien løbejakker, træningsdragter og tøj som anvendes til kampsport. Kun tre af tekstilprodukterne i denne kategori var fra internetbutikker i Europa.

2.3.2 Klude

I alt blev der identificeret 5 klude i Nanodatabasen. Tre af disse produkter markedsføres som rengøringsklude og to til personlig hygiejne. Kun ét af de fem produkter kan købes fra linket som var anført i Nanodatabasen.

2.3.3 Beklædning

Syv beklædningsprodukter, som ikke umiddelbart anvendes i sportsøjemed, blev identificeret i Nanodatabasen, overvejende sokker og undertøj. Kun fire af de syv produkterne kan købes fra linket, som var anført i Nanodatabasen.

2.3.4 Diverse

Kategorien *Diverse* indeholdt meget forskellige produkter, deriblandt en barnevogn, håndklæde, madrasser og tæpper. Kun tre af de otte produkter kan købes fra linket som var anført i Nanodatabasen og ingen af disse var af Europæisk oprindelse.

2.4 Tekstilvirksomheder fra brancherelaterede internetdatabaser - spørgeskemaundersøgelse

Til sikring af at alle søgemuligheder blev dækket, iværksattes en undersøgelse af tilgængelige tekstilvirksomheder i databasen <https://businessinsight.experian.dk/> (Tidligere "Købmandsstandens Oplysning"). I denne blev der foretaget søgning efter tekstilvirksomheder indenfor "detailvirksomheder", "fremstillingsvirksomheder" og "engrosvirksomheder". I alt blev der lokaliseret 11.772 tekstilvirksomheder. Af disse havde ca. halvdelen registreret en e-mail adresse, og da også større virksomheder ikke havde registreret en e-mailadresse, blev der foretages manuelle søgninger for at tilvejebringe oplysningerne på disse. I alt endte søgningen med 6.346 virksomheder med e-mail adresser. Da nogle virksomheder er registreret i mere end én af databaserne, blev dubletter fjernet, ligesom nogle større virksomheder har flere afdelinger og derfor er registreret flere gange. I alt blev således 786 fjernet fra listen.

En spørgeskemaundersøgelse var blevet udarbejdet gennem "Enalyzer", som tilbyder online software og konsulentrådgivning til spørgeskemaundersøgelser. Spørgeskemaet blev udsendt til i alt 5.522 e-mail adresser, idet programmet eliminerede yderligere 42 oversete dubletter.

Undersøgelsen udmundede i 199 gennemførte interviews, samt 105 ufuldstændige besvarelser. Derudover har 136 respondenter skrevet svaret direkte til Teknologisk Institut. Disse har alle enten besvaret, at de ikke anvender sølv- eller nanosølv i deres tekstiler, eller at de ikke er relevante for undersøgelsen af den ene eller anden årsag. Samlet er der således modtaget 440 besvarelser.

Af de modtagne besvarelser var der 22 gennemførte interviews og 6 ufuldstændige besvarelser, altså i alt 28, hvor respondentvirksomheden besvarede at man anvender sølv. Af de fundne 28 respondentvirksomheder kunne adskillige virksomheder udelukkes allerede fra starten af følgende årsager:

- 5 virksomheder sælger udelukkende smykker og lignende accessoires.
- 1 virksomhed sælger audiokabler
- 1 virksomhed sælger ikke tekstiler, de forhandler kosmetik
- 7 virksomheder forhandler alligevel ikke sølvholdige produkter

1 virksomhed anvender sølvtråde i broderier i livgardens uniformer som udsmykning.
1 virksomhed er medtaget under internetbutikker

Slutteligt er 12 virksomheder tilbage, som forventes at sælge sølvholdige tekstilprodukter, og som derfor skal undersøges nærmere i forbindelse med rekvireringen af prøver.

For respondentvirksomhederne vil det endelige resultat af besvarelsene på spørgeskemaerne opgøres, når også det endelige antal virksomheder kendes. Statistikken vil således udelukkende blive baseret på deres besvarelses.

2.5 Butiksbesøg

Der blev ligeledes blevet gennemført fysiske undersøgelser i udvalgte butikker, herunder Sport 24, Sportmaster, Intersport, Runners Corner, Bilka, Kvickly, Føtex, Aldi, Lidl. Der blev i butikkerne ikke fundet yderligere produkter ud over dem, som er fundet gennem ovenstående kortlægning. Ved besøgene i alle forretningerne var det slående, at ingen vidste hvad nanosølv er, eller om de i forretningen forhandlede produkter, som indeholdt sølv eller nanosølv. Ved anvendelsen af udtryk som "antibakteriel" eller "lugthæmmende", blev der reageret, og enkelte tekstiler fundet frem. Produktbeskrivelserne blev undersøgt i butikken, og såfremt nødvendigt kontrolleret hos leverandøren/producenten.

I butikker som Aldi og Lidl opleves undertiden kampagnetilbud hvor der reklameres med "nanosølv", "bakteriehæmmende" og lignende, men ved besøgstidspunkterne blev intet observeret. Samlet blev der ved butiksbesøgene ikke fundet produkter, som indeholdt sølv eller nanosølv.

2.6 Samlet resultat af kortlægningen

Det samlede resultat af virksomheder, som ud fra det gennemførte kortlægningsarbejde angav at sælge sølvholdige tekstiler, som må formodes at være tilgængelige til danske forbrugere, blev som følger:

Internetvirksomheder: 27 virksomheder

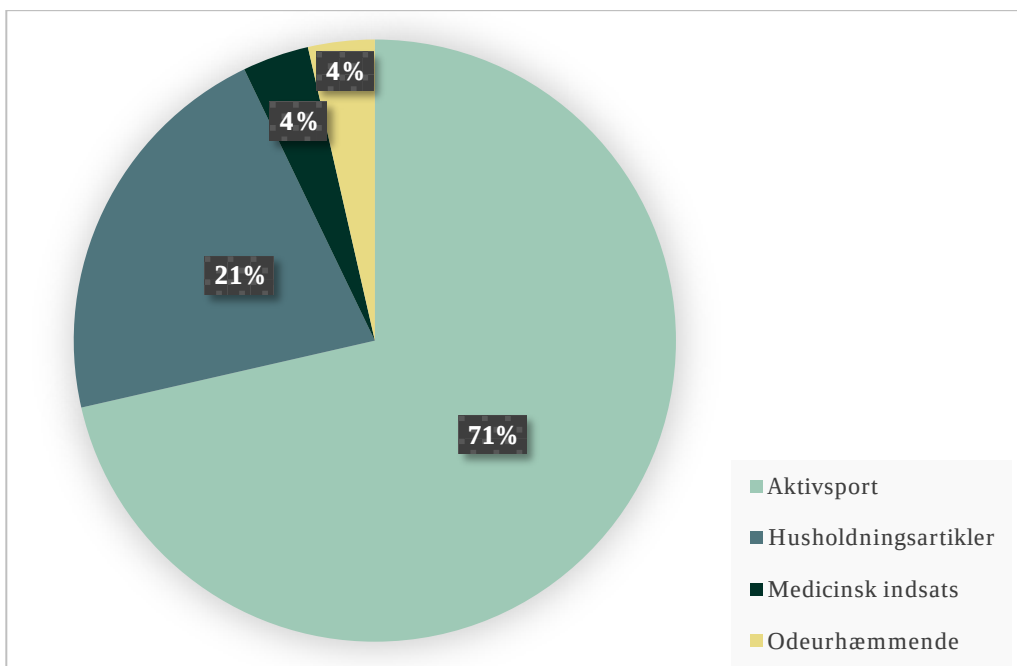
Nanodatabasen: 10 virksomheder (18 produkter)

Respondentvirksomheder: 12 virksomheder

Butiksbesøg: 0 virksomheder

I alt har kortlægningen udmundet i 49 virksomheder, hvoraf det hurtigt blev konstateret, at to fundne internetbutikker også var respondenter, hvilket reducerer det samlede antal reelle virksomheder til 47.

Da der for projektet er aftalt at målet er at tilvejebringe op til 50 prøver til analysearbejdet, blev det i samråd med Miljøstyrelsen besluttet ikke at udelade nogen, og således undersøge alle virksomheder nærmere for rekvirering af prøver.



FIGUR 6
FORDELING AF REKVIREREDE TEKSTILPRØVER EFTER ANVENDELSESOMRÅDE

2.7 Vurdering af kortlægningen

2.7.1 Internetundersøgelsen herunder Nanodatabasen

Ved denne målrettede undersøgelse blev der anvendt en meget bred vifte af søgeord i forskellige kombinationer og formuleringer på internettet, og Nanodatabasen blev grundigt screenet. Resultatet udmundede i samlet 37 virksomheder, som potentielt forhandlede nanosølvholdige tekstilprodukter.

Overordnet set vurderes det, at produkterne fra de dansksprogede hjemmesider identificeret i afsnit 2.2 repræsenterede en langt større markedsandel i forhold til tekstilprodukterne, som var registreret i Nanodatabasen, idet alle produkterne kun kan købes fra udenlandske internetbutikker hvor langt hovedparten er disse er oversøiske internetbutikker. Et køb af disse produkter vil derfor, ud over købsprisen, være forbundet med betydelig udgifter til porto og evt. told. Endvidere sælges mange af produkterne fra mindre internetbutikker (vurderet på design, brugervenlighed, opdateringsfrekvens og sortiment) hvorfor det vurderes at det generelle salg fra disse internetbutikker er begrænset.

2.7.2 Spørgeskemaundersøgelse af virksomheder udvalgt fra brancheorienterede databaser

Ved denne undersøgelse blev der foretaget henvendelse til alle registrerede tekstilvirksomheder som også havde oplyst en e-mail adresse. Ved alle mellemstore og store virksomheder, hvor der ikke var oplyst en e-mail adresse, blev denne fundet. Alle virksomhederne blev kontaktet ved spørgeskemaundersøgelsen, som slutteligt udmundede i 12 virksomheder, som potentielt forhandlede nanosølvholdige tekstilprodukter.

2.7.3 Butiksbesøg

Der blev gennemført fysiske besøg i en række udvalgte butikker, som potentielt kunne forhandle nanosølvholdige tekstilprodukter. Det blev ved denne undersøgelse konstateret meget begrænset

viden omkring nanosølv i butikkerne, og der blev ikke fundet produkter, som indeholdt sølv eller nanosølv.

2.7.4 Samlet vurdering af kortlægningen

I den gennemførte kortlægning er flest muligt virksomheder i Danmark inddraget, ligesom der er medtaget alle virksomheder i Nanodatabasen, danske såvel som udenlandske, som potentielt forhandler nanosølvholdige produkter til det danske marked. Der blev ved kortlægningen fokuseret dér, hvor sandsynligheden for at finde nanosølvholdige tekstilprodukter var størst. På trods af at der indgik 5500 virksomheder i den samlede søgning, resulterede kortlægningen kun i at samlet 47 potentielle forhandlere (eller under 0,85%) af nanosølvholdige produkter blev identificeret. Ved de fundne virksomheder udgør sølv- eller nanosølvholdige produkter typisk mellem 1% og 5% af deres produktsortiment, om end der ikke findes angivelser af den solgte mængde. Der er samlet blevet gennemført en grundig kortlægning af tekstilprodukter med sølv/nanosølv på det danske marked og sandsynligheden for at noget blev overset, er begrænset.

3. Indkøb af prøver til analyse

3.1 Indledning

Efter afslutningen af kortlægningsarbejdet blev det i samarbejde med Miljøstyrelsen besluttet at forsøge at indkøbe prøver fra samtlige virksomheder, hvor vi havde fundet produkter, som potentielt indeholdt sølv/nanosølv. Det oprindelige mål med projektet var at finde op til 50 prøver, som kan analyseres for indhold af sølv/nanosølv, men da der kun var fundet 47 virksomheder, var der enighed om ikke at udelukke noget.

I forbindelse med indkøbsarbejdet var det påkrævet at kontakte de enkelte virksomheder, så det blev sikret, at der blev indkøbt prøver i det korrekte omfang. Således kan en virksomhed forhandle adskillige produkter, som indeholdt sølv/nanosølv, men hvis der anvendes samme coating eller samme sølvholdige fiber i alle produkterne var det kun relevant med én prøve. Omvendt kan en virksomhed også have flere forskellige produkter end vi havde fundet, hvorfor en dialog med virksomhederne var påkrævet.

Da denne dialog samtidig afklarede alle relevante spørgsmål, udgjorde den sidste instans i kortlægningsarbejdet, der førte til de endelige tal for sølv-/nanosølvholdige produkter på det danske marked.

3.2 Indkøb fra internetbutikker

Fra internetvirksomhederne blev der forsøgt indkøb af produkter fra alle 27 virksomheder, som alle er blevet kontaktet telefonisk. Fra 8 af virksomhederne var det ikke muligt at bestille varer hjem af følgende årsager:

- Ved én virksomhed var omsætningen på denne varegruppe for lille, hvorfor man stoppede salget allerede for 5 år siden.
- Én virksomhed oplyste, at produktet ikke længere indeholder sølv, hvorfor der er tale om en fejl på deres internetside, som skal opdateres.
- Af én hjemmeside fremgår det at virksomheden forhandler antibakterielle produkter, men det blev konstateret, at der ikke er tale om sølv.
- Én virksomhed forhandler ikke længere produkter med sølv.
- Én virksomhed har tidligere forhandlet produkter indeholdende sølv, men man har besluttet at afvikle salget og ikke handle lignende produkter fremadrettet. Det var ikke muligt at rekvirere en prøve af det udgåede produkt.
- Én virksomhed har ikke fået opdateret deres hjemmeside siden 2010. Man forhandler ikke produkter indeholdende sølv.
- Én virksomhed har tidligere forhandlet produkter indeholdende sølv, men man udfasede produktlinien allerede i 2009.
- På én af hjemmesiderne fungerede linket til shoppen ikke, så det lykkedes aldrig at bestille en prøve eller at komme i kontakt med virksomheden.

Af de resterende 19 virksomheder viste der sig at være overlapninger, idet man forhandlede de samme produkter. Slutteligt var der 15 virksomheder hvorfra varer er blevet bestilt hjem. Ligeledes her er det blevet konstateret, at virksomhederne udelukkende har en sølvholdig grundvare ud fra hvilken forskellige produkter kreeres. Der er således bestilt ét produkt fra hver virksomhed, hvor det efterfølgende blev konstateret, at der var yderligere én overlapning, idet vi modtog samme produkt fra to forskellige leverandører. Samtidig vendte en virksomhed tilbage med yderligere ét

produkt, idet man har lavet et nyt produkt, som adskilte sig fra det tidligere. Begge bliver derfor analyseret. Slutteligt er der modtaget 16 prøver fra 15 virksomheder, hvoraf de 15 indgår i analysearbejdet.

3.3 Indkøb fra Nanodatabasen

Fra Nanodatabasen blev der forsøgt indkøb af produkter fra alle 10 virksomheder. Fra 5 af virksomhederne var det ikke muligt at bestille varer hjem af følgende årsager:

- Ved én kunne betalingen ikke gennemføres. Der blev prøvet tre gange med jævne mellemrum.
- En virksomhed leverer ikke uden for Tyskland.
- Ved én virksomhed virkede linket ikke. Også her blev adskillige forsøg foretaget.
- En virksomhed leverer ikke uden for USA.
- Ved en virksomhed kom tilbagemeldingen, at det ønskede produkt ikke kunne lokaliseres.

Ved telefonisk kontakt til de øvrige fem virksomheder blev det konstateret, at man ved de enkelte leverandører anvender den samme sølvholdige vare i alle produkter, og at der således udelukkende er tale om forskelle i de færdige modeller. Kun én af virksomhederne kunne oplyse, at deres produkt indeholder nanosølv.

Der blev således bestilt ét produkt hjem fra hver enkelt virksomhed.

Det har ikke været uproblematisk at tilvejebringe de fem produkter. Således blev et par strømper først modtaget 7 uger efter bestillingen, og en Taekwondo-dragt blev stoppet i tolden, hvilket medførte yderligere leveringsforsinkelse og en ekstra regning på ca. 160% mere end produktets egentlige pris i form af porto, told og skat. Det vurderes derfor at det er meget komplekst og vanskeligt at bestille varer af denne type produkter, som fremgår af Nanodatabasen, hvorfor det må skønnes at være usandsynligt, at danske forbrugere generelt indkøber mange af de varer som kan findes i Nanodatabasen.

3.4 Indkøb fra respondenter

Fra respondentvirksomhederne blev der forsøgt indkøb af produkter fra alle 12 virksomheder, som alle er blevet kontaktet telefonisk. Fra 5 af virksomhederne var det ikke muligt at bestille varer hjem af følgende årsager:

- Ved én virksomhed kunne de ikke kontaktes. Der var hverken mulighed for henvendelse gennem e-mail eller telefonisk. Det oplyste telefonnummer eksisterede ikke.
- Ved én virksomhed kunne en nærmere undersøgelse konstatere, at der alligevel ikke var tale om indhold af sølv i deres produkter. Man har tidligere anvendt sølv.
- En virksomhed solgte metalspænder af sølv, og er således uinteressant for projektet.
- En virksomhed producerer i Ukraine udelukkende til en engelsk kunde hvortil madrasbetrækkene tilsendes direkte! Produktet betragtes derfor som uinteressant for projektet, idet det ikke kan købes i Danmark!
- En virksomhed sælger pyntebånd, som indeholder metaltråde. Heraf menes nogle af båndene at indeholder sølvtråde. Er for projektet uinteressant!

Tilbage er der 7 virksomheder, hvoraf to sælger samme produkt, hvorfor der slutteligt er 6 virksomheder, hvorfra der bestilles prøver hjem.

Gennem den telefonisk henvendelse blev det konstateret, at to af virksomhederne sælger to produkttyper på forskellig basis, hvorfor der samlet blev bestilt i alt 8 prøver.

3.5 Samlet overblik

På trods af at der ved kortlægningen blev fundet 47 produkter, viste det sig ved kontakt til virksomhederne for rekvirering af prøver, at adskillige produkter af ovenfor beskrevne årsager alligevel ikke er tilgængelige for danske forbrugere.

I alt blev der gennemført kvalitativt og kvantitativt analysearbejde på 28 produkter og SEM/EDX-analyse på 27 produkter, idet ét af produkterne var modtaget fra to leverandører.

4. Resultat af analyserne

4.1 Kvalitativ og kvantitativ analyse

Den kemiske analyse blev gennemført på alle 28 modtagne prøver, og resultaterne fremgår af Tabel 2. I tabeloversigten var ligeledes medtaget resultatet af analysearbejdet på en bomuldsvare, som ikke havde modtaget en behandling med sølvpartikler. Som det fremgik af resultatet af analyserne, var der principielt fundet sølv i alle prøverne. De laveste koncentrationer under 1 ppm antages at være det naturlige baggrundsniveau, og ikke resultat af bevidst tilsætning af sølv.

Som tidligere beskrevet er producenterne anbefalede mindste indsatskoncentration på 5 ppm for at sikre, at sølvpartiklerne har tilstrækkelig antimikrobiel effekt⁵. Det vil sige at man ved anvendelsen af mindre end 5 ppm sølvpartikler ikke mener, at en tilstrækkelig biocid effekt er til stede.

Af de 28 undersøgte produkter var der 11, som lå under denne grænse, hvorfor en begrænset eller ingen effekt var at forvente. Blandt disse 11 var der 9, som indeholdt under 1 ppm sølv, hvilket ifølge producentoplysninger i praksis vil betyde at tekstilet ikke har den antimikrobielle effekt som ønskes opnået ved at bruge nanosølv. Disse produkter var med stor sandsynlighed ikke blevet imprægneret med sølv, men i enkelte tilfælde kan man godt have en formodning om, at de havde modtaget en ekstremt fortyndet imprægnering, så producenter dermed havde tilført sølv, som aftalt med kunden, men der ikke nødvendigvis var krav om en effekt, eller bevis på effekt.

Blandt de øvrige 17 produkter ligger koncentrationerne generelt mellem 6,3 og 80 ppm, hvilket er inden for det anbefalede område. Tre produkter skiller sig ud. En mikrofiberklud med 260 ppm, ligger således et pænt stykke over de øvrige produkter. Ifølge producenten anvendes kludene af professionelle rengøringsfirmaer, hvorfor man tilstræber en "tilstrækkelig og sikker" koncentration.

Slutteligt er der to prøver, som indeholder hhv. 14.500 og 81.000 ppm. Disse produkter anbefales af leverandøren specifikt til sårpleje og til patienter med forskellige hudsygdomme, og ifølge denne med særdeles gode resultater. Målingen på 81.000 ppm blev foretaget på nogle minipuder (kundeprøver), som skulle være identisk med deres generelle produkter, som anvendes til tøj til sårbehandling. Efterfølgende blev et par sparkebukser tilsendt, idet man er gået over til en ny produktionsmetode. Analysen af disse viste et indhold på 14.000 ppm.

Resultatet af den kemiske analyse er i Tabel 2 er opdelt i tre grupper:

1. Sølv påvist, men koncentrationen er under den anbefalede effektgrænse
2. Sølv påvist ved kemisk analyse, men ikke fundet ved mikroskoperingen
3. Sølv påvist ved både kemisk analyse og mikroskopering

⁵ Entsorgung nanosilberhaltiger Abfälle in der Textilindustrie, (HSR, UMTEC), afsnit 2.3.2. Diverse produktdatablade.

Fund af sølv	Prøve nr.	Kemisk analyse [ppm]	SEM/EDX-analyse	Beskrivelse af prøve
Nej	Kontrol	0,012	Ingen sølvpartikler konstateret	Bomuldsvare uden sølv
Nej	1	0,26	Ingen sølvpartikler konstateret	T-shirt, woman
Nej	3	4,0	Ingen sølvpartikler konstateret	Skoindlæg
Nej	4	0,41	Ingen sølvpartikler konstateret	Løbevest (insulator)
Nej	5	0,0013	Ingen sølvpartikler konstateret	Teakwon-do dragt
Nej	10	0,080	Ingen sølvpartikler konstateret	Håndklæde
Nej	17	0,12	Ingen sølvpartikler konstateret	Tank top
Nej	18	3,4	Ingen sølvpartikler konstateret	Halsrør
Nej	20	0,15	Ingen sølvpartikler konstateret	Mikrofiberklud
Nej	23	0,95	Ingen sølvpartikler konstateret	Cykelshorts
Nej	25	0,037	Ingen sølvpartikler konstateret	Mikrofiberklud
Nej	27	0,072	Ingen sølvpartikler konstateret	Badeforhæng
Ja	2	80	Ingen sølvpartikler konstateret	Løbestrømper
Ja	6	17	Ingen sølvpartikler konstateret	Polo T-shirt
Ja	8	20	Ingen sølvpartikler konstateret	Sports T-shirt
Ja	12	6,7	Ingen sølvpartikler konstateret	Kortærmet løbetrøje
Ja	24	8,0	Ingen sølvpartikler konstateret	Løbestrømper
Ja	29	6,3	Ingen sølvpartikler konstateret	Kompressionsstrømper
Ja	7	12	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diameter fra ca. 0.4 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre.	Løbestrømper
Ja	9	16	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diameter fra ca. 0.5 til 1.0 µm.	Sports T-shirt

			Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre.	
Ja	11	120	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diameter fra ca. 0.2 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre.	Metervare til pudebetræk
Ja	13	14	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diameter fra ca. 0.5 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre.	Lagen (underlagen)
Ja	14	14.500	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diameter fra ca. 0.3 til 2.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre.	Sparkebukser
Ja	15	81.000	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diameter fra ca. 0.2 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og relativ tæt på tekstilprøvens fibre.	Minipuder
Ja	16	42	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diameter fra ca. 0.2 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre.	Halsrør
Ja	21	49	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diameter fra ca. 0.5 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre.	Sportsundertrøje
Ja	26	260	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diameter fra ca. 0.2 til 1.0 µm. Partiklerne ligger i klumper og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre.	Mikrofiberklud

Ja	28	45	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.4 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre.	Sportsundertrøje
Ja	30	8,6	Sølvpartikler konstateret. Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.5 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre.	T-shirt

TABEL 2
RESULTATER AF DEN KEMISKE ANALYSE OG MIKROSKOPERINGEN

4.2 SEM/EDX-analyse

Undersøgelsen viste, at i 11 ud af 28 tekstiler blev der fundet sølvpartikler, som det fremgår af oversigten i Tabel 2. Ingen af de fundne sølvpartikler var i nanostørrelse. Sølvpartiklerne havde alle diametre/tværsnit på mellem 200 nm og 1.000 nm, en enkelt prøve dog op til 2.000 nm. Der blev ikke påvist hverken sølvpartikler eller sølvtråde i de resterende 17 tekstilprøver (se forklaring nedenunder).

Billederne i bilag 2 viser resultaterne af SEM/EDX-analyserne. Som det ses, var sølvpartiklerne på mikroskopibillederne tydelige, og ser man i forhold til målestokken, var der ingen i nano-området. EDX-analysen af sølvpartiklen viste et tydeligt udslag for sølv. Det konkluderes derfor at de fundne sølvpartikler repræsenterer den sølvkoncentration, der er fundet ved den kemiske analyse. Der ses i øvrigt ofte udslag for især klor, men også silicium, oxygen og titanium. Det største udslag kom dog fra selve tekstilfiberen, der hovedsageligt består af kulstof.

I ingen af de 11 prøver med koncentrationer på under 5 ppm blev der påvist indhold af sølvpartikler. Sølvindholdet i disse prøver vurderes at være et udtryk for den naturlige baggrundskoncentration. Ved sammenligningen af den kemiske analyse og SEM/EDX-analysen, var der i alt 6 prøver, som ved den kemiske analyse viste koncentrationer mellem 6,3 og 80 ppm, men hvor der ved SEM/EDX-analysen ikke blev fundet sølv- eller nanosølvpartikler. Der blev i disse tilfælde gennemført en ekstra grundig SEM/EDX-analyse for at sikre at ingen partikler er blevet overset.

Jævnfør beskrivelsen i afsnit 1.5.3.3 og 1.5.4 er der forskellige mulige forklaringer på, hvorfor der ikke blev fundet sølv- eller nanosølvpartikler ved SEM/EDX-analysen. Principielt er der en lille sandsynlighed for, at ovennævnte prøver indeholdt nanosølv, idet sølvpartiklerne principielt kunne være mellem 5 nm og 20 nm i tværsnit, og dermed være i området, hvor de burde kunne detekteres, men hvor det ikke er muligt at verificere, at der er tale om sølv. Dog blev der ved undersøgelserne ikke fundet partikler i dette størrelsesområde, der viste samme lysstyrke, som der erfaringsmæssigt registreres fra sølvpartikler. Ifølge et studie gennemført i Schweiz på vegne af "Bundesamt für Umwelt"⁶, findes der ingen producenter, der producerede nanosølvpartikler på under 5 nm. Sølvsalte (ex. sølvklorid) produceres kun ned til 20 nm, mens metallisk sølv kan have dimensioner ned til 5 nm.

⁶ "Entsorgung nanosilberhaltige Abfälle in der Textilindustrie – Massenflüsse und Behandlungsverfahren" gennemført af Hochschule für Technik Rapperswil og UMTEC (Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik for Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern, Schweiz. Pkt. 2.2 "Definition der Silberformen"

En anden årsag til at der kan findes prøver med sølv, uden at der er detekteret partikler kan være anvendelsen af meget lave koncentrationer, som kan medføre meget store partikelafstande, som gør det usandsynligt at finde dem under SEM/EDX-analysen. Det er af denne årsag, at der blev gennemført særlig grundig eftersøgning med SEM/EDX udstyr i disse tilfælde.

En tredje mulighed er anvendelsen af opløst sølvklorid, der findes på molekylær form, og ikke som partikler. Der er dog ingen kendskab til anvendelsen af molekylær sølv i denne sammenhæng, hvorfor denne mulighed betragtes som usandsynlig.

Endelig er det en mulighed, at der var tale om inkorporerede sølvpartikler, der som beskrevet under 1.5.3.3 under visse omstændigheder ikke kan undersøges med mikroskopi.

Sammenfattende vurderes det, at sandsynligheden for at der var nanosølv i disse prøver må betegnes som meget lille.

4.3 Konklusion

På baggrund af de gennemførte analyser vurderes det som mest sandsynligt, at ingen af de undersøgte produkter indeholdt sølvpartikler i nanostørrelse.

Referencer

1. Environmental Project No. 1432, 2012, "Assessment of nanosilver in textiles on the Danish market".
2. <http://www.ancientegyptonline.co.uk/>
3. "Entsorgung nanosilberhaltige Abfälle in der Textilindustrie – Massenflüsse und Behandlungsverfahren" gennemført af Hochschule für Technik Rapperswil og UMTEC (Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik for Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern, Schweiz. Pkt.4.1 "Wertschöpfungskette"
4. <http://www.lenntech.com/periodic/water/silver/silver-and-water.htm>
5. Entsorgung nanosilberhaltiger Abfälle in der Textilindustrie, (HSR, UMTEC), afsnit 2.3.2. Diverse produktdatablade.
6. "Entsorgung nanosilberhaltige Abfälle in der Textilindustrie – Massenflüsse und Behandlungsverfahren" gennemført af Hochschule für Technik Rapperswil og UMTEC (Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik for Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern, Schweiz. Pkt. 2.2 "Definition der Silberformen"

Bilag 1 SEM/EDX-analyseoversigt

Prøve	Resultat af undersøgelse	Kommentarer
1, T-shirt, woman	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibre i tekstilprøven.	
2, Løbestrømpe	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibre i tekstilprøven.	
3, Skoindlæg	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibre i tekstilprøven.	
4, Løbevest	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibre i tekstilprøven.	
5, Taekwon-Do dragt	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibre i tekstilprøven.	
6, T-shirt	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibre i tekstilprøven.	
7, Løbestrømper	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag) med et mindre indhold af klor (Cl) og silicium (Si).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.4 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 7” hvide, og er mærket med en rød ring.
8, Sports T-shirt	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibre i tekstilprøven.	
9, Sports T-shirt	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag) og klor (Cl).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.5 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 9” hvide, og er mærket med en rød ring.
10, Håndklæde	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibre i tekstilprøven.	

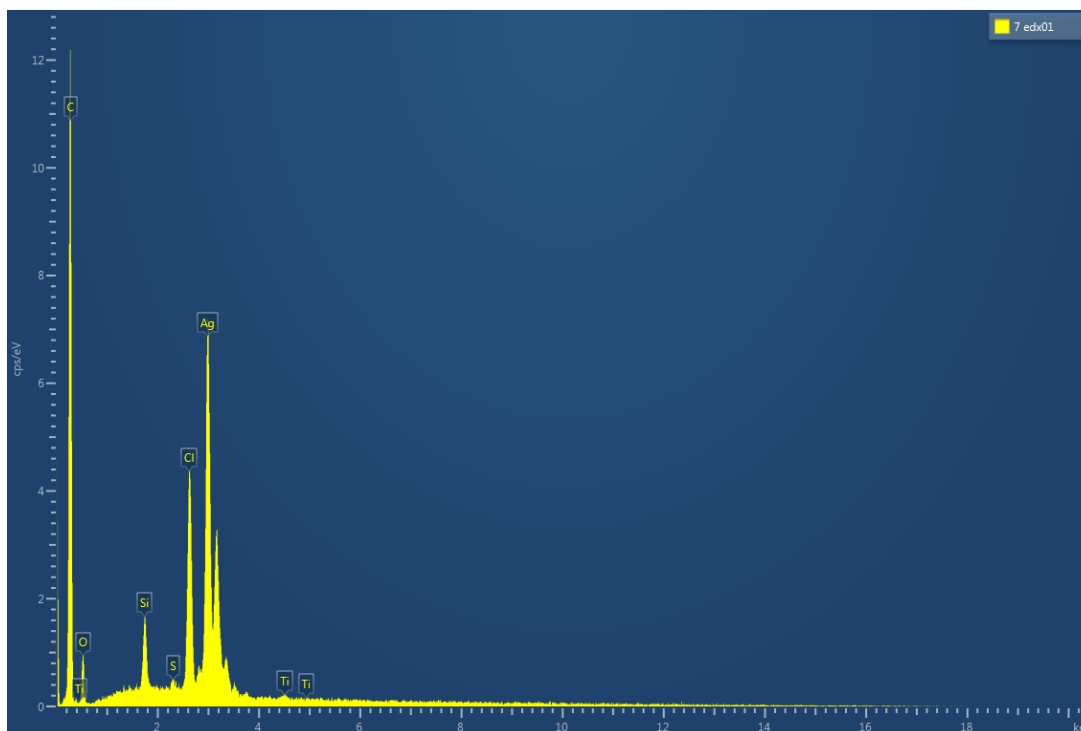
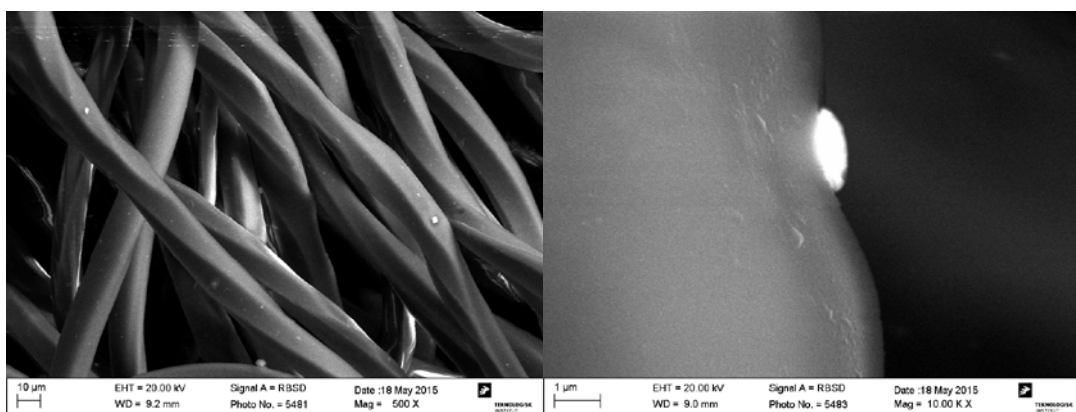
Prøve	Resultat af undersøgelse	Kommentarer
11, Pudebetræk	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.2 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 11” hvide, og er mærket med en rød ring.
12, Kortærmet løbetrøje	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibrene i tekstilprøven.	
13, lagen 90*200 cm	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag) med et mindre indhold af klor (Cl).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.5 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 13” hvide, og er mærket med en rød ring.
14, Bodystocking	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.3 til 2.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 14” hvide, og er mærket med en rød ring.
15, Minepuder	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag) med et mindre indhold af klor (Cl).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.2 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og relativ tæt på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 15” hvide, og er mærket med en rød ring.
16, Halsrør	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag) og klor (Cl).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.2 til 1.0 µm. Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 16” hvide, og er mærket med en rød ring.
17, TankTop	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibrene i tekstilprøven.	
18, Halsrør	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibrene i tekstilprøven.	
20, Microfiberklud	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibrene i tekstilprøven.	

Prøve	Resultat af undersøgelse	Kommentarer
21, Sportsundertrøje	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.5 til 1.0 μm . Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 21” hvide, og er mærket med en rød ring.
23, Cykelshorts	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibrene i tekstilprøven.	
24, Løbestrømper	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibrene i tekstilprøven.	
25, Microfiberklud (Tentax)	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibrene i tekstilprøven.	
26, 2 klude	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.2 til 1.0 μm . Partiklerne ligger i klumper og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 26” hvide, og er mærket med en rød ring.
27, Badeforhæng	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibrene i tekstilprøven.	
28, Sportsundertrøje	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.4 til 1.0 μm . Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 28” hvide, og er mærket med en rød ring.
29, Kompressionssokker	Der er ikke identificeret sølvnanopartikler eller sølvtråde på overfladen af fibrene i tekstilprøven.	
30, T-shirt	Der er identificeret sølvpartikler på overfladen af tekstilprøven. Sølvpartiklerne består af sølv (Ag) med et mindre indhold af aluminium (Al).	Sølvpartiklerne har diametre fra ca. 0.5 til 1.0 μm . Partiklerne ligger enkeltvis og med relativ stor afstand på tekstilprøvens fibre. – Sølvpartiklerne fremstår i bilaget mærket ”prøve 30” hvide, og er mærket med en rød ring.

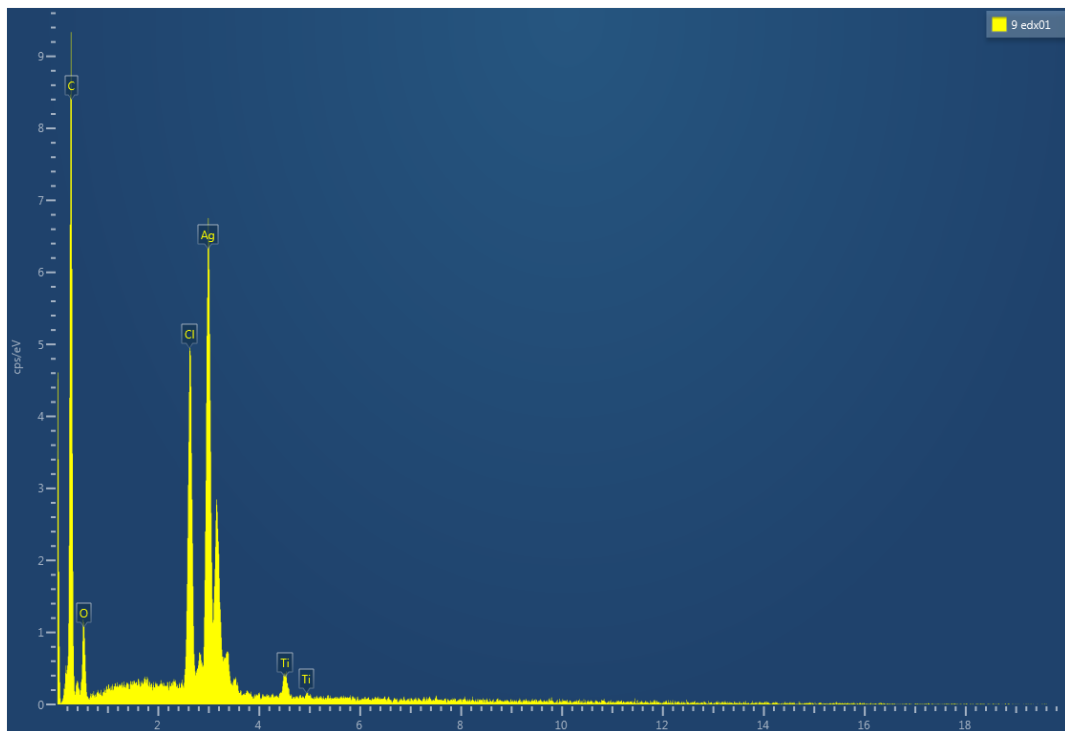
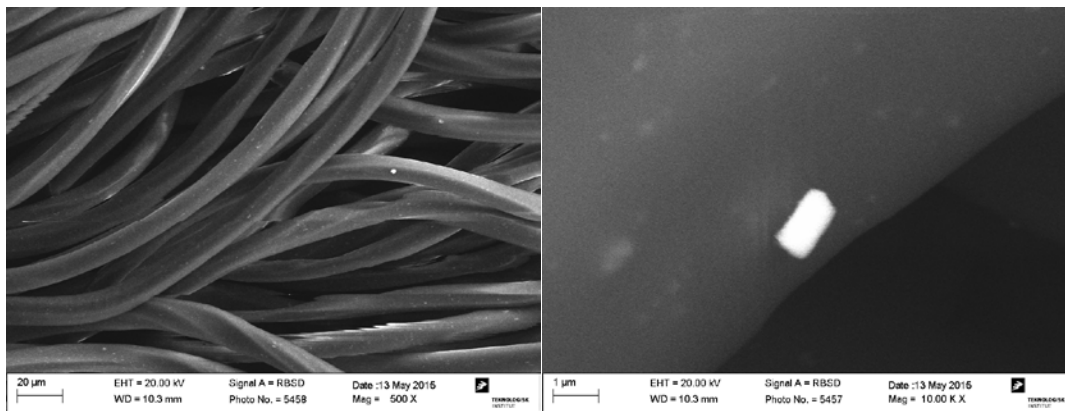
Bilag 2 SEM-billeder og røntgenspektre

Der er for hver undersøgt prøve, hvori der er påvist sølvpartikler, vedlagt et bilag. På bilagene vises fire SEM-billeder og røntgenspektre optaget af tekstilprøvernes overflade. De fire SEM-billeder er optaget ved forstørrelser på henholdsvis 500, 1.000, 5.000 og 10.000 gange, men det er kun største og mindste forstørrelse, som er medtaget i rapporten. SEM-billederne er optaget med såkaldt backscattered elektrondetektor (RBSD). Backscattered elektronsignalerne udsendt fra prøvernes overflade vil afhænge af grundstofsammensætningen i de valgte billedfelter. Sølvpartikler vil i SEM-billeder optaget med RBSD-detektoren fremstå med en meget lys gråtone (næsten hvid) sammenlignet med tekstilfibrene, som vil fremstå med en mørkere grå gråtone.

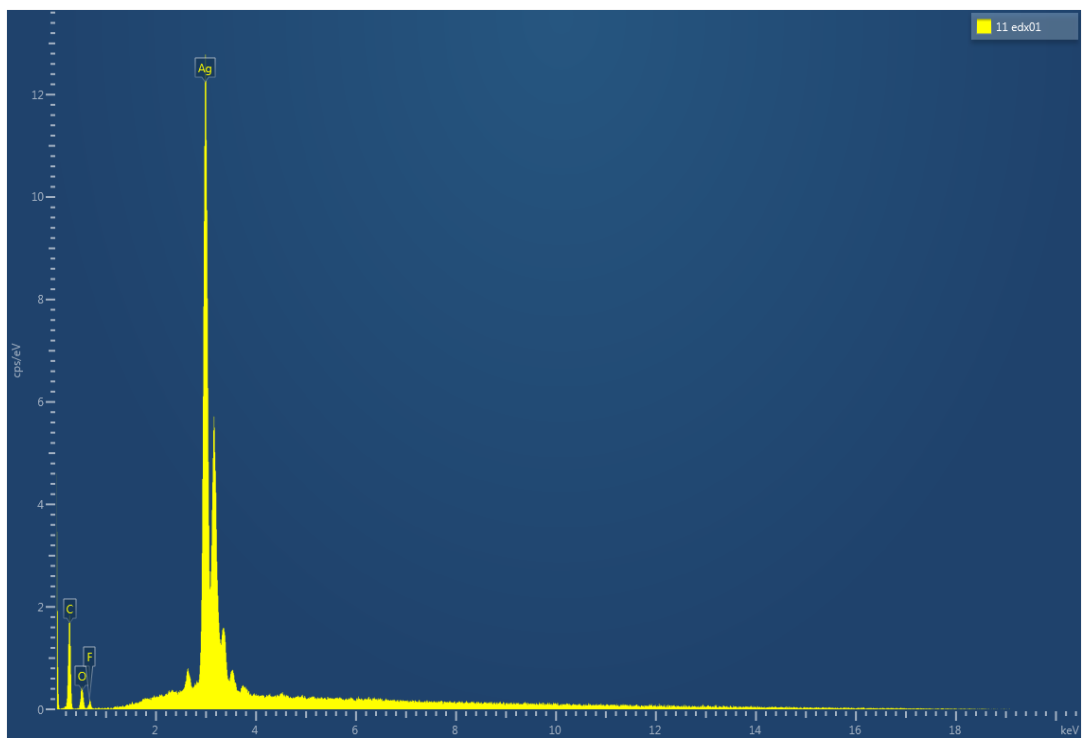
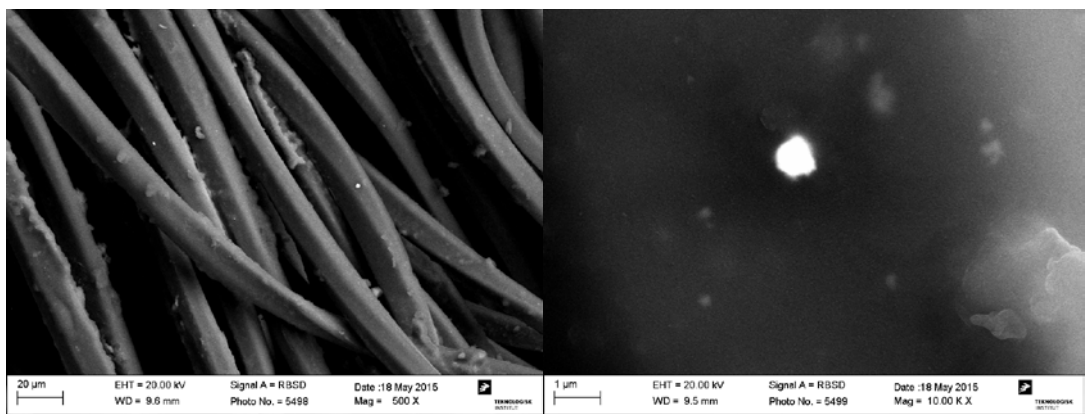
Røntgenspektrene viser grundstofsammensætningen af sølvpartiklerne påvist på tekstilfibrene. Der ses i røntgenspektrene signaler fra kulstof (C), hvilket vurderes at stamme fra de underliggende tekstilfibre.



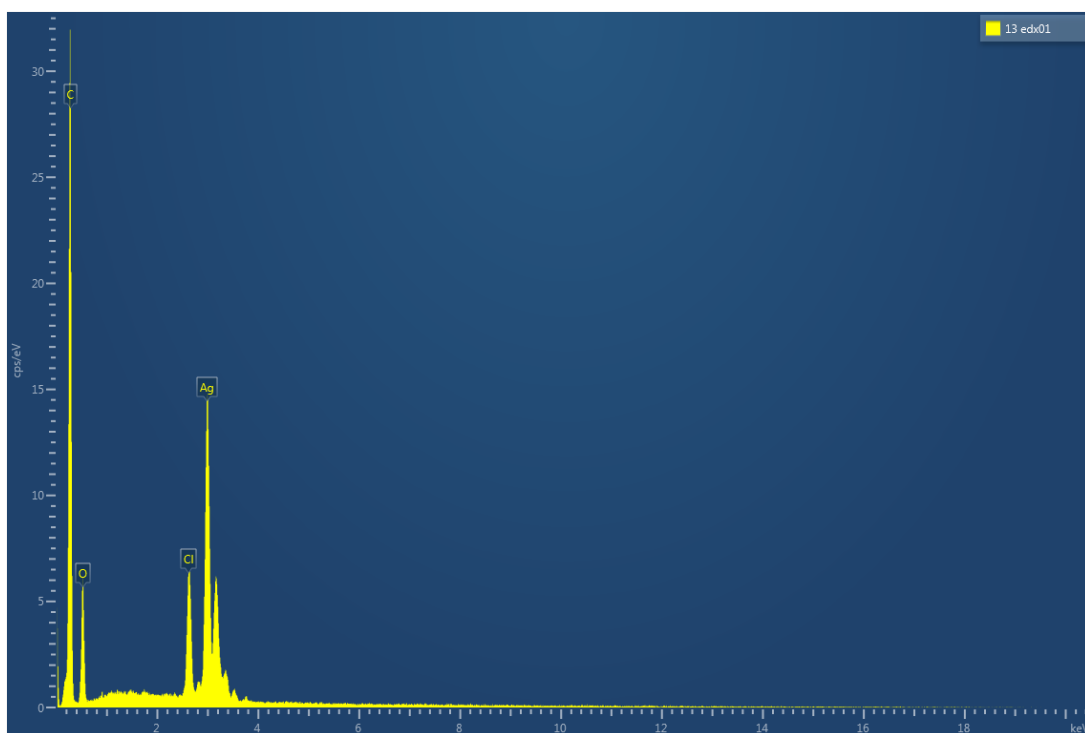
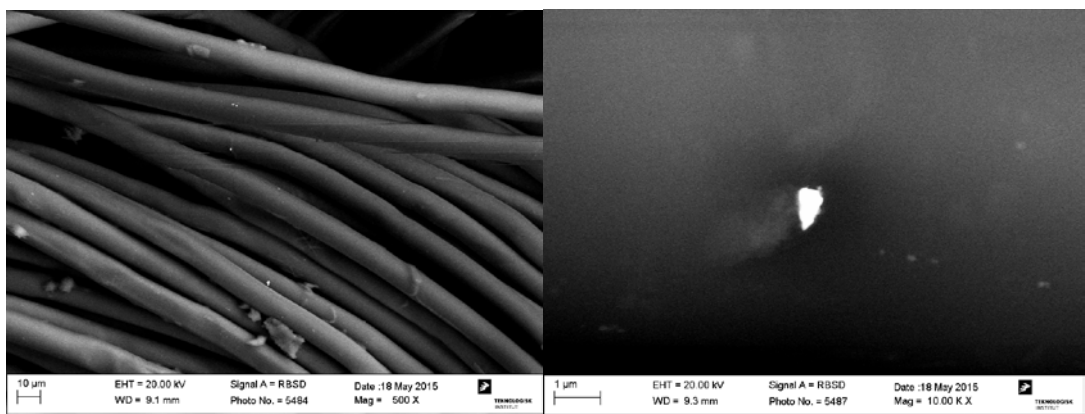
BILLEDE 8
PRØVE 7



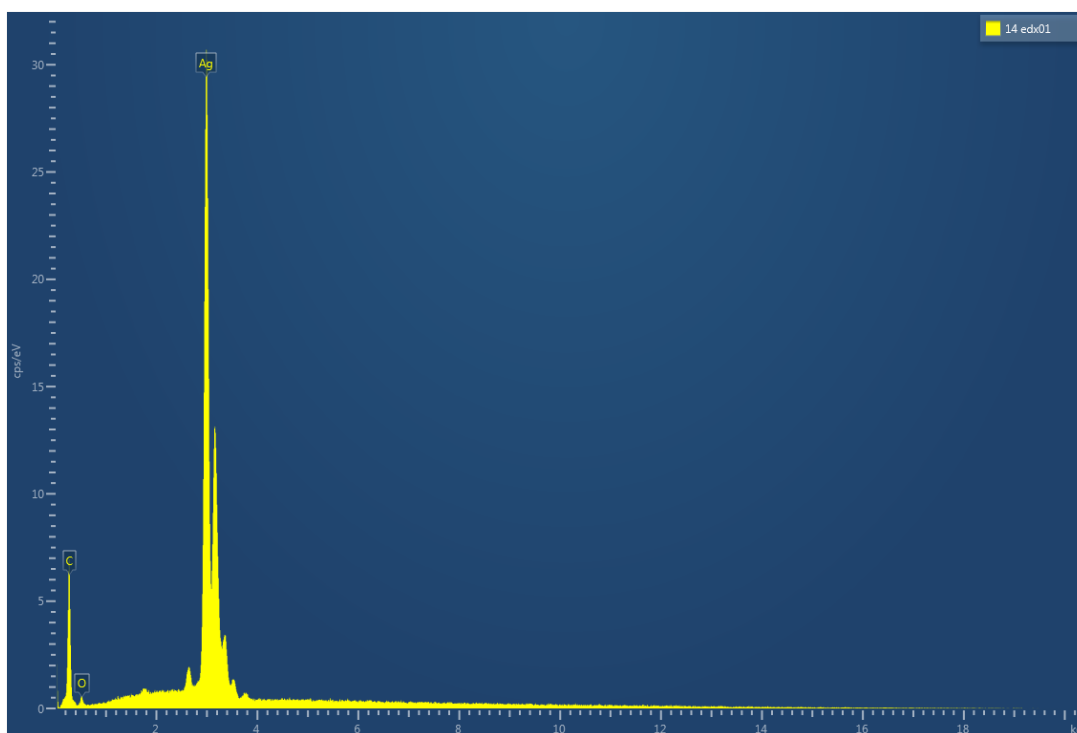
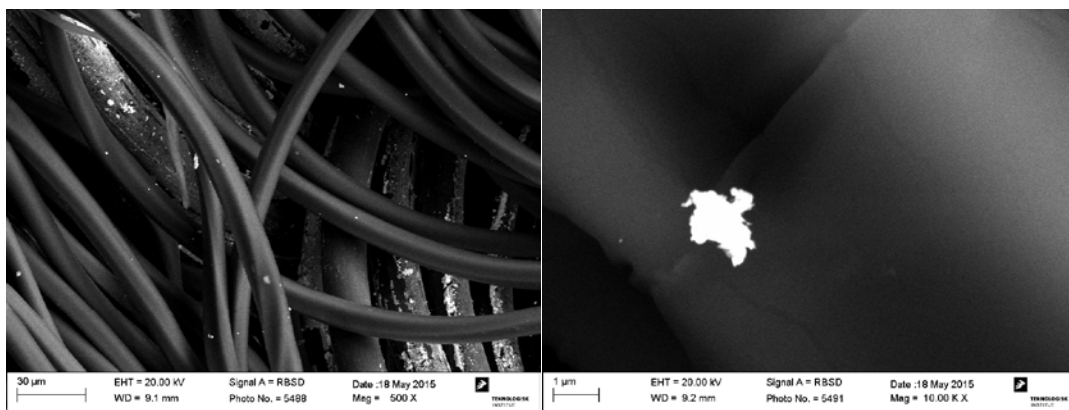
BILLEDE 9
PRØVE 9



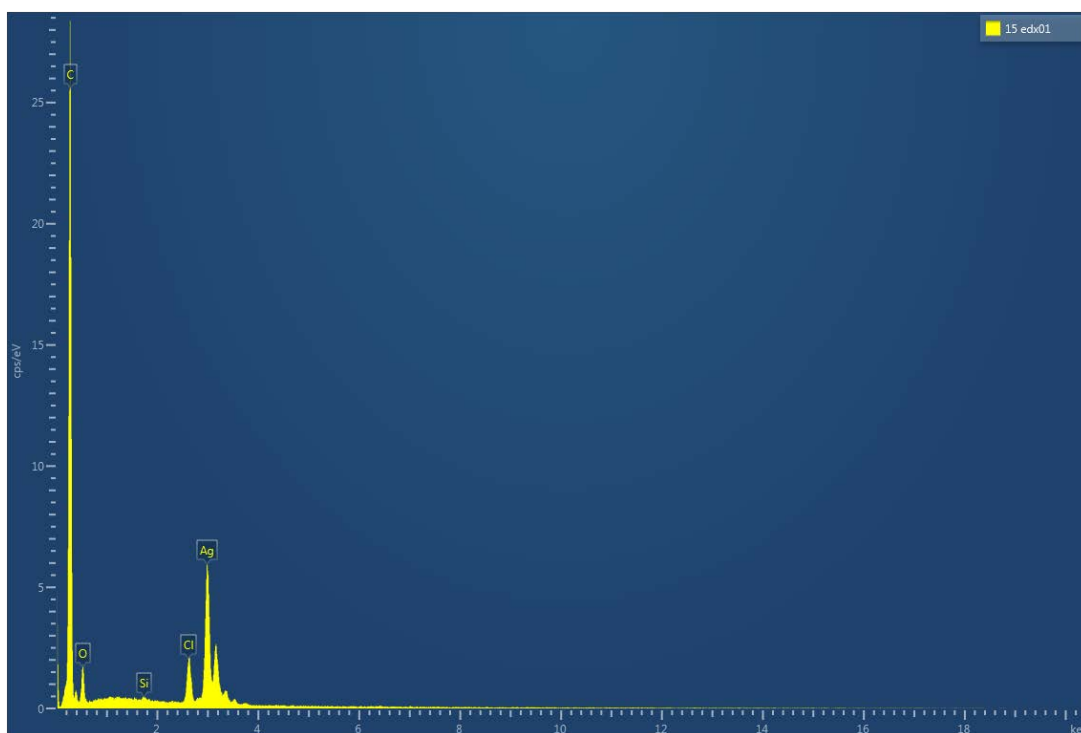
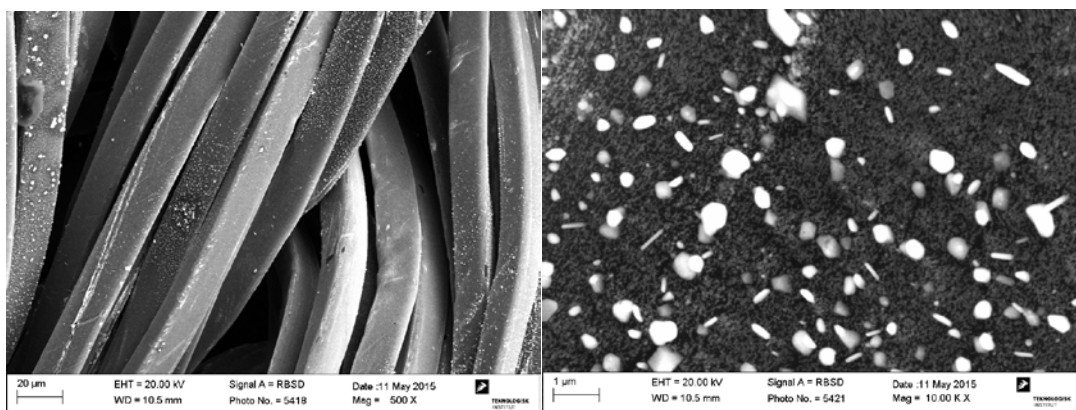
BILLEDE 10
PRØVE 11



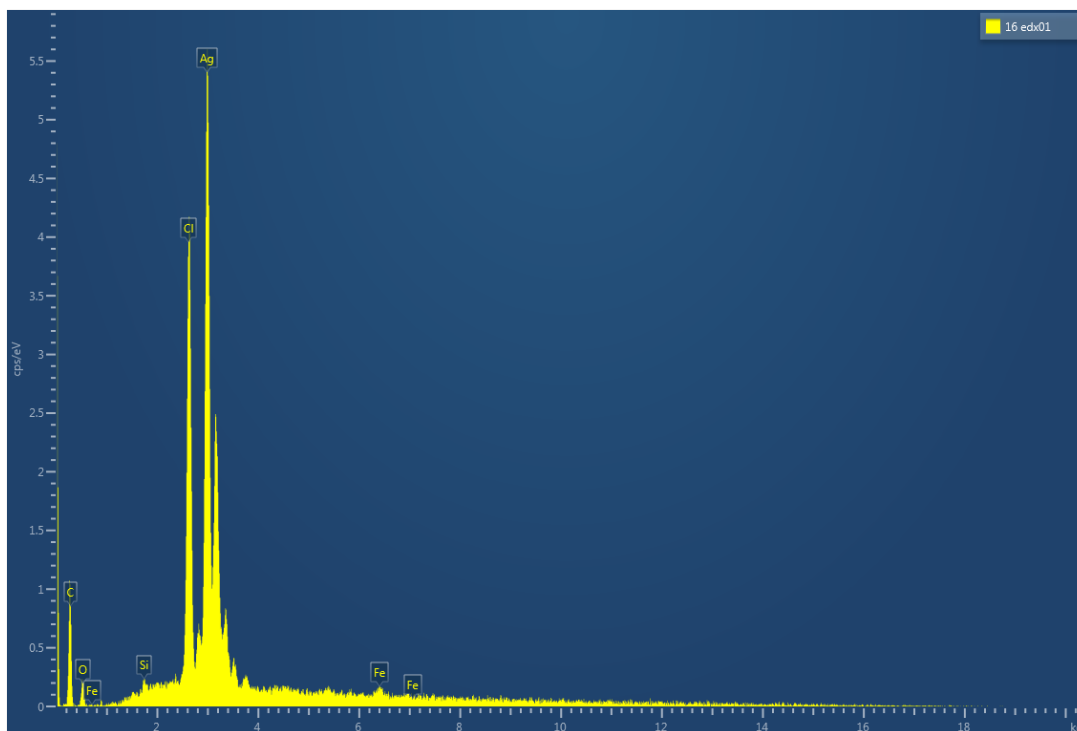
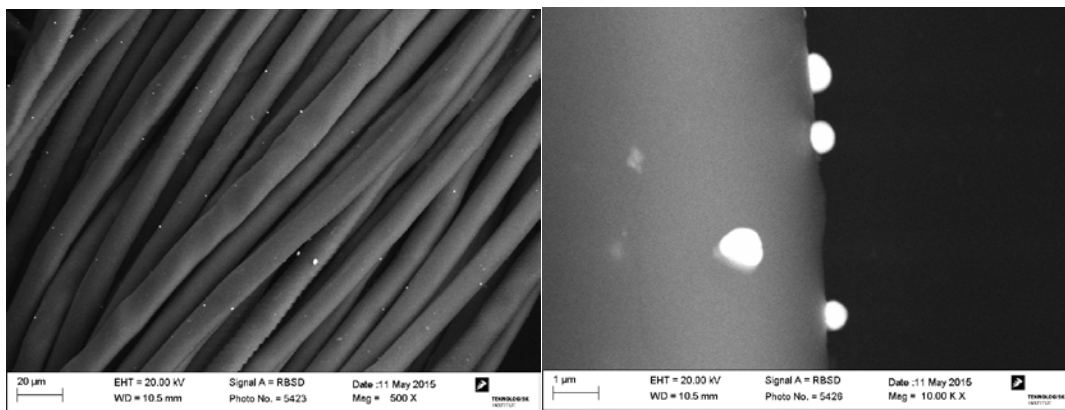
BILLEDE 11
PRØVE 13



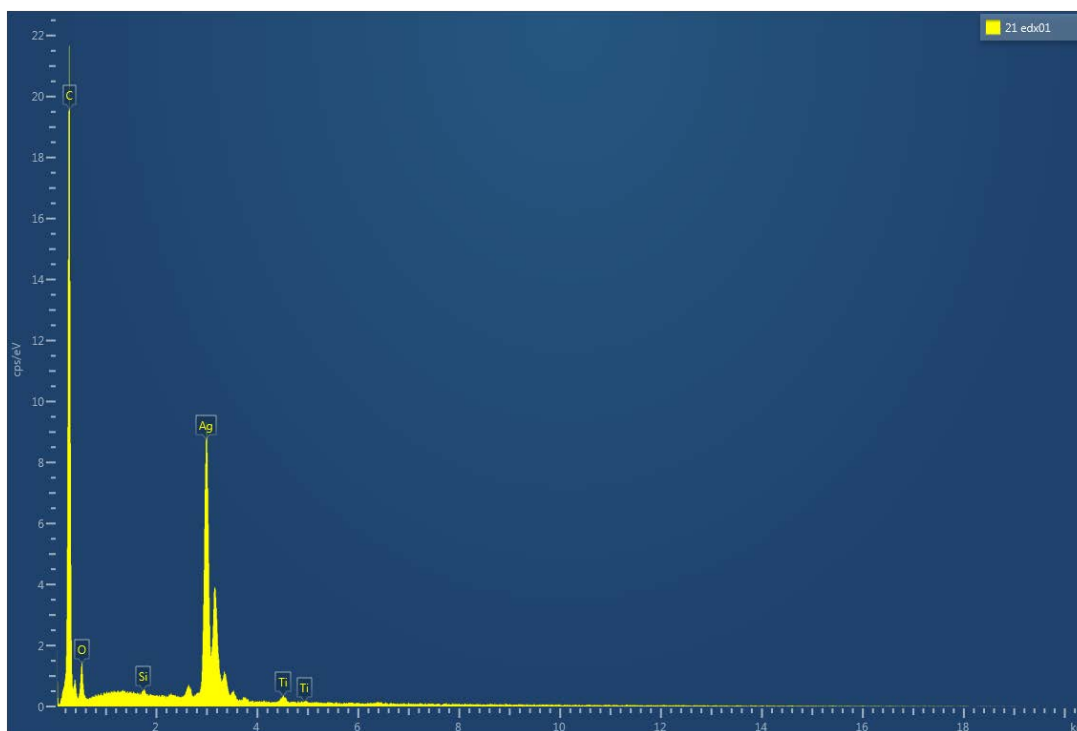
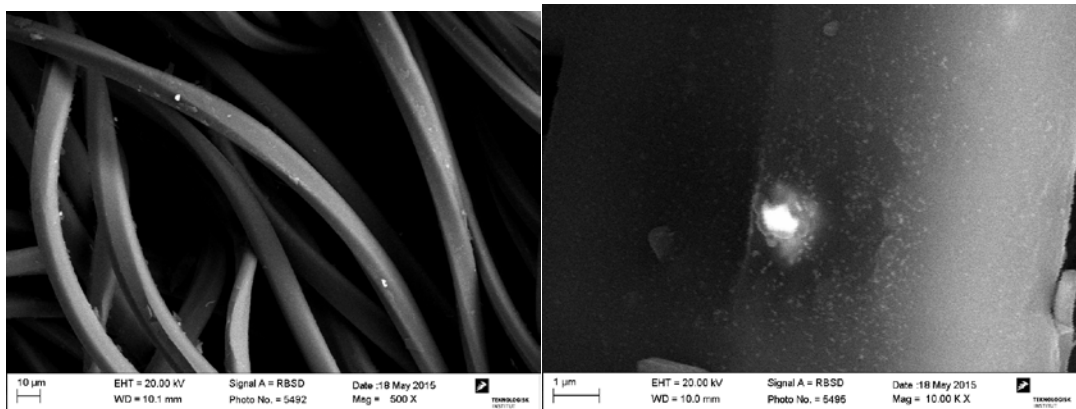
BILLEDE 12
PRØVE 14



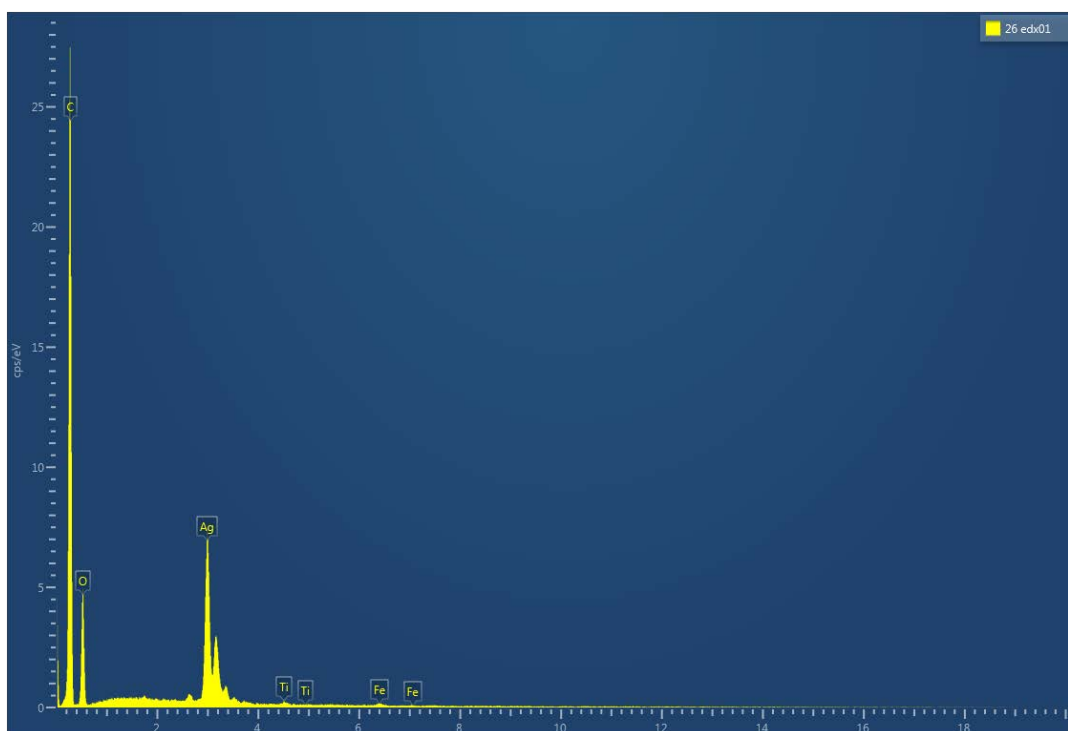
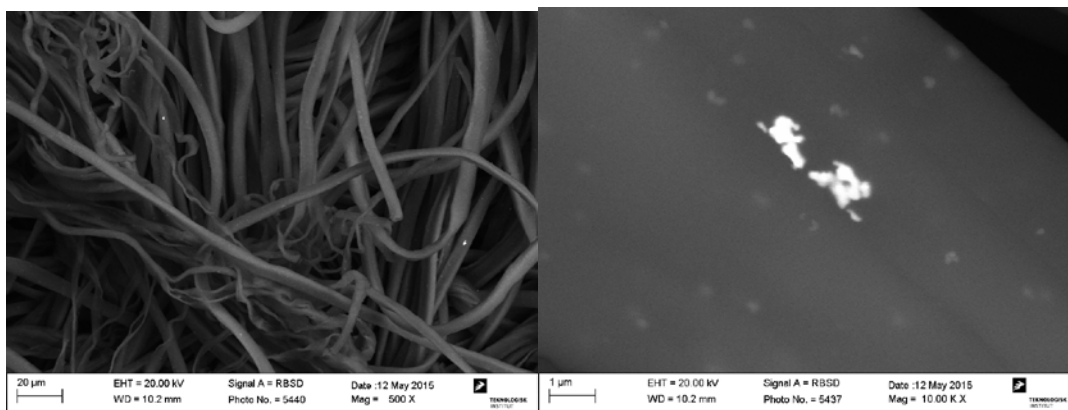
BILLEDE 13
PRØVE 15



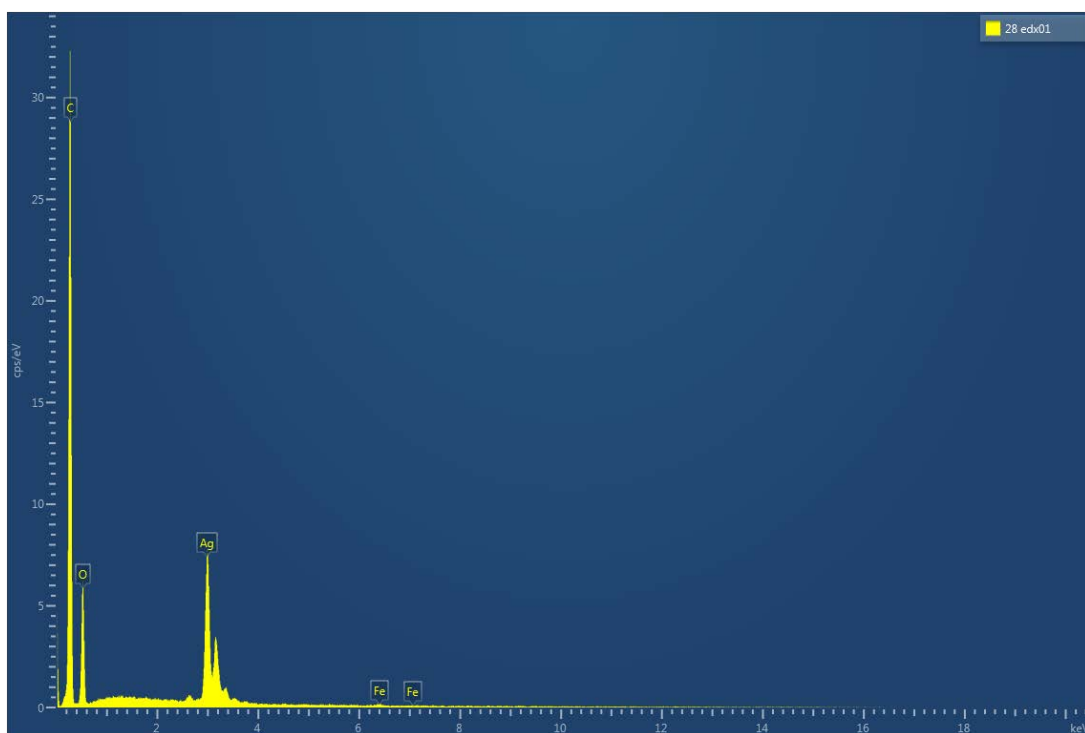
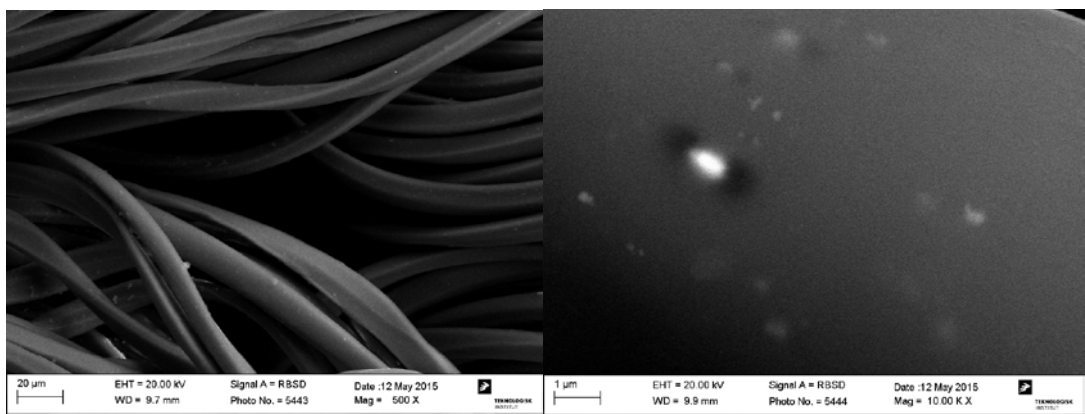
BILLEDE 14
PRØVE 16



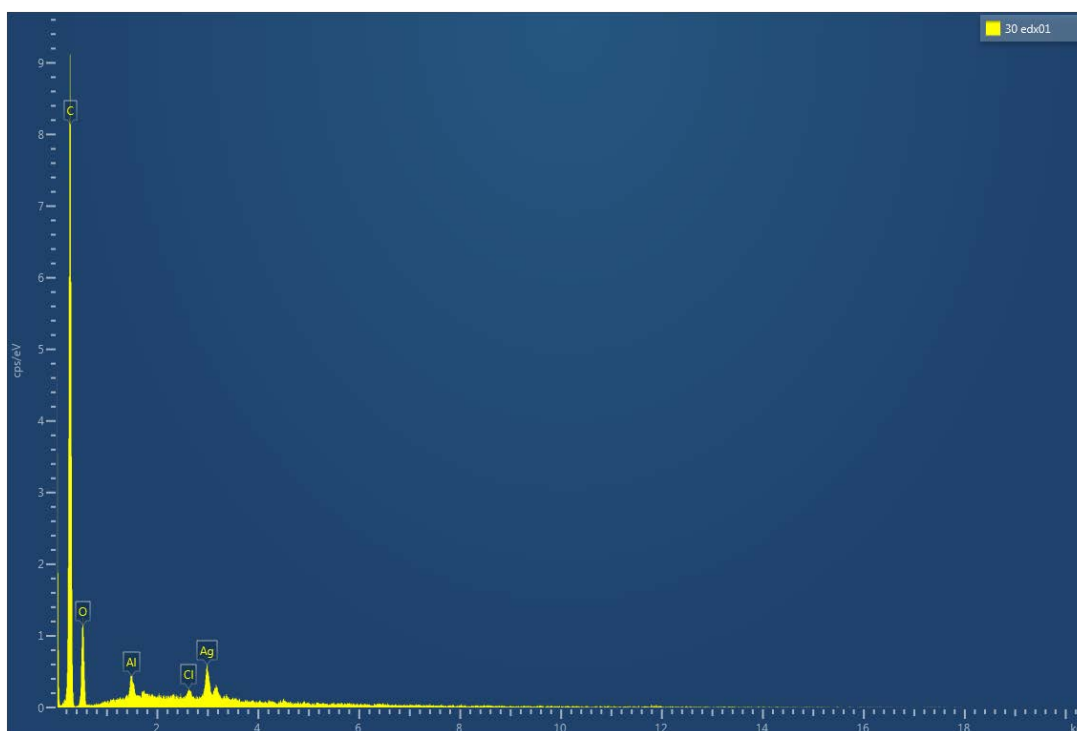
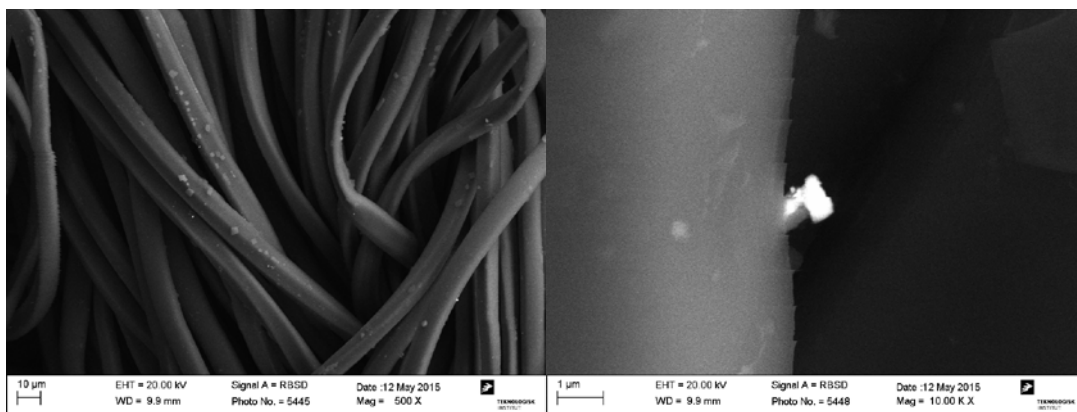
BILLEDE 15
PRØVE 21



BILLEDE 16
PRØVE 26



BILLEDE 17
PRØVE 28



BILLEDE 18
PRØVE 30

Kortlægning af tekstiler med nanosølv

Det Danske marked er blevet undersøgt for tekstilprodukter med et potentielt indhold af nanosølv. Der blev indkøbt 28 produkter, som blev nærmere undersøgt. Der blev fundet indhold af sølv, som var højere end baggrundskoncentrationen i 17 produkter, men der blev ikke fundet nanosølvpartikler i nogen produkter.

Miljø- og Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K

www.mst.dk