



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Kortlægning og risikovurdering af kemikalier i strikkegarn

Kortlægning af kemiske
stoffer i forbrugerpro-
dukter Nr. 184

Marts 2021

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Poul Bo Larsen¹

Ingelise Dige Semark¹

Emma Salehian Andersen¹

Dorthe Nørgaard Andersen¹

Barbara Kolarik²

Anders Jensen²

Jane Vaagelund Eriksen²

¹ DHI

² Medico Kemiske Laboratorium (MKL)

ISBN: 978-87-7038-289-2

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

Forord	5
Sammenfatning og konklusion	6
Summary and conclusion	10
Indledning	14
1.1 Formål	14
1.2 Fremgangsmåde	14
2. Kortlægning af strikkegarn og udvælgelse af prøver	15
2.1 Kortlægning	15
2.1.1 Anvendelse af kemiske stoffer ved fremstilling af superwash uldgarn og merceriseret bomuld	15
2.1.2 Rapporter vedr. kemi i tekstiler	16
2.1.3 Udpegning af relevante stoffer til analyse/risikovurdering	19
2.1.4 Fareklassificering og regulering af problemstoffer	19
2.2 Beskrivelse af eksponeringsscenarier	22
2.2.1 Hudeksponering under strikning for den strikkende person	23
2.2.2 Eksponering af småbørn, ½ - 1 år	24
2.2.3 Metodeovervejelser for bestemmelse af afgivelse af kemiske stoffer fra garnet	25
2.3 Beskrivelse af relevante analyser	25
2.3.1 Udvalg af relevante stoffer og stofgrupper	25
2.3.2 Analysemetoder og analyseplan	26
2.4 Udvælgelse af strikkegarn til prøvning	27
2.4.1 Kriterier for valg af strikkegarn	27
2.4.2 Webbaseret søgning	27
2.4.3 Nyere garntyper.	27
2.4.4 Afgrænsning af udvælgelse og indkøb	28
3. Analyser af strikkegarn	29
3.1 Kvantitative indholdsanalyser	29
3.1.1 Eksisterende grænseværdier for indholdsmængden	29
3.1.2 Analysemetoder	30
3.1.2.1 Nonylphenol og nonylphenoethoxylater	30
3.1.2.2 Azofarvestoffer	30
3.1.3 Resultater af indholdsanalyser	31
3.1.3.1 Nonylphenol og nonylphenoethoxylater	31
3.1.3.2 Azofarvestoffer	31
3.2 Migrationsanalyser	32
3.2.1 Prøveforberedelse	32
3.2.2 Analysemetoder	32
3.2.2.1 Metaller	32
3.2.2.2 Permethrin	33
3.2.2.3 Formaldehyd	33

3.2.2.4	Bisphenol A	33
3.2.2.5	Siloxaner	33
3.2.3	Resultater af migrationsanalyser	34
3.2.3.1	Metaller	34
3.2.3.2	Permethrin	40
3.2.3.3	Formaldehyd	40
3.2.3.4	Bisphenol A	40
3.2.3.5	Siloxaner	40
3.3	Sammenfatning af resultater	41
4.	Risikovurdering for forbrugere	42
4.1	Farlighedsvurdering	42
4.1.1	Formaldehyd	44
4.1.2	Kobber	45
4.1.3	Zink	47
4.1.4	Kobolt	48
4.1.5	Nikkel	49
4.1.6	Krom	50
4.1.6.1	Krom (VI)	51
4.1.6.2	Krom (III)	52
4.1.7	Sammenfatning	53
4.2	Eksponeringsvurdering af de migrerende stoffer	54
4.2.1	Eksponering af strikkende person	54
4.2.2	Eksponering af spædbarn	55
5.	Risikovurdering	57
5.1.1	Risikovurdering for strikkende forbruger	57
5.1.2	Risikovurdering for spædbarn	59
5.1.3	Samlet konklusion	61
5.1.4	Usikkerheder og begrænsninger	63
6.	Referencer	64

Forord

Miljøstyrelsen ønsker med dette projekt at kortlægge, om strikkegarn i samme grad som færdige tekstiler er belastet med kemikalier, og om garn overholder den lovgivning, som gælder for tekstiler og garn.

Formålet er at vurdere, hvorvidt der kan forekomme en sundhedsrisiko for forbrugerne under realistisk forventet brug af produkterne. Derudover skal produkter, som forhandles i Danmark, sammenlignes med produkter købt på nettet inden for og uden for EU.

Sammenfatning og konklusion

I de senere år er udviklingen gået mod, at danskerne strikker mere og mere. Derfor har Miljøstyrelsen med dette projekt et ønske om at kortlægge markedet for strikkegarn og undersøge, om strikkegarn i samme grad som færdige tekstiler er belastet med kemikalier, og om garnet overholder den lovgivning, som gælder for tekstiler og garn.

Formål

Formålet med projektet er at vurdere, hvorvidt der kan forekomme en sundhedsrisiko for forbrugerne under et realistisk forventet brug af strikkegarn. Derudover skal produkter, der forhandles i Danmark, sammenlignes med produkter købt på nettet inden for og uden for EU.

Kortlægning og udvælgelse af strikkegarnsprøver

Baseret på undersøgelser af markedet og efterfølgende besøg på web-butikker hjemhørende i Danmark, i andre EU-lande eller lande uden for EU blev der købt 51 garnprøver til projektet. Prøverne var fordelt på bomuld-, uld- og superwash garn.

Af de 51 garnprøver blev 45 udvalgt til indholds- og migrationsanalyser; 15 købt i Danmark, 17 købt i EU (andre EU-lande end Danmark) og 13 købt uden for EU. Af disse prøver var 13 bomuldsgarn, 11 uldgarn (ikke superwash kvalitet) og 21 superwash uldgarn. Der blev udvalgt garnprøver med så stor variation som muligt mht. kvalitet (økologisk og ikke-økologisk), farver og prisniveau (priser fra 7 kr. per nøgle til 120 kr. per nøgle).

Ud fra tidligere rapporter omhandlende tekstiler og garn blev der udpeget en række sundhedsproblematiske stoffer, der tidligere er fundet i forskellige kvaliteter af uld og bomuld, og som derfor blev fundet relevante til at indgå i det kemiske analyseprogram.

Kemiske analyser

Alle 45 garnprøver blev undersøgt for indehold af nonylphenol og nonylphenoethoxylater samt azofarvestoffer og aromatiske aminer, da disse stoffer er underlagt regulering for indhold i tekstiler. Dernæst blev der for alle garnprøver udført migrationsanalyse i kunstig sved for en række metaller samt for formaldehyd og permethrin. Desuden blev migration af cykliske siloxaner undersøgt for 12 udvalgte superwash uldgarnsprøver og migration af BPA for 10 udvalgte bomuldsgarnsprøver.

Ingen af garnprøverne indeholdt nonylphenol over detektionsgrænsen. Nonylphenoethoxylater blev fundet over detektionsgrænsen i 6 garnprøver, hvoraf en prøve lå over den kommende grænseværdi på 100 mg/kg. De resterende 5 garnprøver lå betydeligt under grænseværdien, med højeste koncentration på 62 mg/kg.

I 4 garnprøver blev der påvist indhold af de regulerede aromatiske aminer. De målte koncentrationer lå dog betydeligt under grænseværdien.

Ved migrationsanalyser blev der målt mindre koncentrationer af tungmetaller. Zink og kobber var de to metaller, der blev fundet i både det største antal prøver (henholdsvis 89 % og 67 %) og i de højeste koncentrationer. Den højeste koncentration i migrationsvæsken var 20 µg/g garn for zink og 7,5 µg/g garn for kobber. Der var tendens til højere zinkkoncentration i migrationsvæsken fra uldgarn (både af superwash og ikke superwash kvalitet) end fra bomuldsgarn. Der var desuden tendens til stigende koncentration i migrationsvæsken med stigende pris per garnnøgle. Koncentrationen og hyppigheden af de andre tungmetaller i migrationsvæsken var betydelig lavere.

Krom blev fundet i 4 prøver i koncentrationer i migrationsvæsken svarende til detektionsgrænsen (0,1 µg/g). Grundet den lave totalchrom koncentration i migrationsvæsken blev der ikke analyseret for krom (VI), idet detektionsgrænsen for krom (VI) var højere. Der er dog lavet supplerende indholdsanalyser på de 4 prøver, hvor både indhold af totalchrom og krom VI blev bestemt. Her blev der ikke fundet krom (VI) over detektionsgrænsen (3 µg/g), mens totalchrom lå mellem 0,7 µg/g og 42 µg/g.

Formaldehyd blev fundet i migrationsvæsken fra 10 uldgarnsprøver i koncentrationer fra 3,9 µg/g garn til 21,5 µg/g garn. Ingen af bomuldsgarnprøverne afgav formaldehyd til migrationsvæsken.

Hverken permethrin, bisphenol A eller cykliske siloxaner blev fundet over detektionsgrænsen i migrationsvæsken.

Farlighedsvurdering af analyserede stoffer

Følgende stoffer fundet i migrationsanalyserne blev vurderet som de mest sundhedsmæssigt betænkelige og derfor udvalgt til farligheds- og risikovurdering:

- Formaldehyd (målte niveauer 3,9 – 21,5 µg/g garn)
- Kobber (målte niveauer 0,3 – 7,5 µg/g garn)
- Zink (målte niveauer 0,8 – 20 µg/g garn)
- Kobolt (målte niveauer 0,1 – 0,6 µg/g garn)
- Nikkel (målte niveauer 0,1 – 0,5 µg/g garn)
- Krom (målt niveau 0,1 µg/g garn)

Ved gennemgang af toksikologiske ekspertvurderinger af disse stoffer blev der fastlagt tolerable eksponeringsniveauer (DN(M)EL-værdier) for stofferne (se nedenstående tabel), både mht. lokale effekter ved hudeksponering og for systemiske effekter i forbindelse med at stofferne optages i organismen.

Overblik over DN(M)EL værdier til brug i risikovurderingen

	DN(M)EL hudkontakt µg/cm ² og/eller %	DN(M)EL hudkontakt mg/kg Igvdag	DN(M)EL oralt mg/kg Igvdag
Formaldehyd	20 µg/cm ² (allergisymptomer) 0,003 % (allergisymptomer)	-	0,15 (effekter i mave/tarm)
Kobber	1,4 % (irritation)	0,72 (forstørret milt)	0,15 (forstørret milt)
Zink	0,03 % (irritation)	2 (neurotoksicitet)	0,4 (neurotoksicitet)
Kobolt	0,44 µg/cm ² (allergisymptomer)	0.017 (påvirkning af blodbilledet)	0,0003 (påvirkning af blodbilledet)
Nikkel	0,74 µg/cm ² (allergisymptomer)	0.014 (reproduktionstoksicitet)	0,00014 (allergisymptomer) 0,0055 (reproduktionstoksicitet)
Krom (VI)*	0,02 µg/cm ² (allergisymptomer)	0,0002 µg/kg Igvdag (kræftisiko)	0,0002 µg/kg Igvdag (kræftisiko)

	DN(M)EL hudkontakt <i>µg/cm² og/eller %</i>	DN(M)EL hudkontakt <i>mg/kg IgV/dag</i>	DN(M)EL oralt <i>mg/kg IgV/dag</i>
Krom (III)*	180 µg/cm ² (allergisymptomer)	0,30 (ingen effekter fundet)	0,30 (ingen effekter fundet)

* Da der ikke kunne påvises krom (VI) i de opfølgende analyser vurderes kromindholdet kun som krom (III) i risikovurderingen.

Risikovurdering

Ud fra de højeste målte migrationsværdier for stofferne blev der foretaget eksponeringsestimering for 2 scenarier:

- Hudeksponering lokalt (mg/cm²) og systemisk tilgængelig (mg/kg IgV/dag) for en strikkende person ved anvendelse af 300 g garn per dag under antagelse af, at der migrerer lige så store mængder af stofferne per gram garn ud som målt i migrationsanalysen.
- Hudeksponering lokalt (mg/cm²) og systemisk tilgængelig (mg/kg IgV/dag) for et spædbarn, der bærer en 200 g striktrøje samt yderligere oral eksponering ved sutning på en del (5 g) af trøjen.

Idet de opnåede eksponeringsværdier blev sammenholdt med de tolerable eksponeringsniveauer (DN(M)EL-værdierne), kan der konkluderes følgende mht. evt. risiko:

Oversigt over risikovurderingerne

	Risiko Hudkontakt lokale effekter	Risiko Hudkontakt systemiske effekter	Risiko Oral eksponering
Strikkende person	Formaldehyd: nej Kobber: nej Zink: nej Kobolt: nej Nikkel: nej Krom (III): nej	Formaldehyd: nej Kobber: nej Zink: nej Kobolt: nej Nikkel: nej Krom (III): nej	Ingen eksponering
Spædbarn med striktrøje	Formaldehyd: nej Kobber: nej Zink: nej Kobolt: nej Nikkel: nej Krom (III): nej	Formaldehyd: nej Kobber: nej Zink: nej Kobolt: nej Nikkel: nej Krom (III): nej	Formaldehyd: nej Kobber: nej Zink: nej Kobolt: nej Nikkel: nej Krom (III): nej

Lokale hudeffekter:

Stofferne formaldehyd, kobolt, nikkel, krom (VI) og krom (III) er alle stoffer, der kan fremkalde hudallergi.

Ved effektvurdering af disse stoffer er der taget udgangspunkt i de laveste dosisniveauer, der er angivet at kunne medføre hudreaktion hos allerede allergiske personer, og denne værdi er sammenlignet med den estimerede eksponering ved den højeste målte værdi af stofferne. Ge-

nerelt anses dosisniveauer, der kan fremkalde hudsymptomer hos de mest følsomme allergikere, for at være væsentligt lavere end de dosisniveauer, der fremkalder selve den allergiske tilstand.

Ved eksponering for de fundne migrationsniveauer af de allergifremkaldende stoffer vurderes der ikke at være en uacceptabel forøget risiko for at fremkalde hudreaktioner hos allergiske personer eller hos spædbørn.

For kobber og zink, som ikke anses at medføre allergi, er den kritiske effekt lokal irritation af huden. De målte niveauer vurderes ikke at medføre risiko for dette hverken hos den strikkende person eller hos spædbarnet.

Systemiske effekter

Der er ikke fundet en risiko for sundhedsmæssige effekter ved anvendelse af strikkegarn hverken for den strikkende person eller spædbarnet. Dette er vurderet ved systemisk eksponering for de niveauer af formaldehyd, kobber, zink, kobolt, nikkel, eller krom (som krom (III)) fundet i projektets migrationsanalyser.

Usikkerheder

Der blev udført opfølgende analyser af kromindholdet i migrationsvæsken for at afklare, om indholdet i migrationsvæsken stammede fra krom (VI) eller krom (III) i garnet. Resultaterne af analyserne på garnprøverne talte dog for, at der mest sandsynligt ikke var indhold af krom (VI) i migrationsvæsken, hvorfor risikovurderingen af krom udelukkende er baseret på toksikologiske data for krom (III). Det skal dog noteres at detektionsgrænsen for denne mere specialiserede analyse for indhold i garnet var højere end for analysen af totalchrom i migrationsvæsken, så selv om man ikke fandt krom (VI) i nogle af garnprøverne, kan det ikke fuldstændig udelukkes, at der har været lave niveauer af krom (VI) i garnet og i migrationsvæsken.

Samlet vurdering

Det kan på baggrund af undersøgelsen af de udvalgte garnprøver indkøbt i henholdsvis Danmark, resten af EU og uden for EU konkluderes, at der ikke er risiko for lokale hud effekter eller systemiske effekter ved anvendelse af garnet i forbindelse med strik eller brug af hjemmestrikket tøj.

De undersøgte garnprøver repræsenterer kun et meget begrænset udsnit af det garn, der forekommer på markedet, hvorfor konklusionen ikke kan anvendes generelt på alt garn.

Summary and conclusion

In recent years, Danes have been knitting more and more. Accordingly, the Danish Environmental Protection Agency has a desire to map the market for knitting yarns and investigate whether knitting yarns contain chemicals to the same extent as finished textiles, and whether yarn complies with the legislation applying to textiles and yarns.

Purpose

The purpose of the project is to assess whether there may be a health risk to consumers by realistically expected use of knitting yarn. In addition, products sold in Denmark must be compared with products purchased online within and outside the EU.

Mapping and selection of knitting yarn samples

Based on examination of the market and visits to web shops domiciled in Denmark, in other EU countries and countries outside the EU, 51 yarn samples were purchased for the project. The samples were divided into cotton, wool and superwash yarns.

Of the 51 yarn samples, 45 were selected for content and migration analyses; 15 bought in Denmark, 17 bought in the EU (other EU countries than Denmark) and 13 bought outside the EU. Of these samples, 13 were cotton yarns, 11 wool yarns (not superwash quality) and 21 superwash wool yarns. Yarn samples were selected with as much variation as possible in terms of quality (organic and non-organic), colours and price level (prices from DKK 7 per yarn to DKK 120 per yarn).

Based on previous reports on textiles and yarns, a number of substances problematic to health were identified that have previously been found in different qualities of wool and cotton, and which were therefore found relevant to be included in the analytical chemical programme.

Chemical analyses

All 45 yarn samples were tested for content of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates as well as azo dyes and aromatic amines, as these substances are subject to regulation of content in textiles. Next, migration analyses were performed of all yarn samples in artificial sweat for a series of metals and also for formaldehyde and permethrin. In addition, migration of cyclic siloxanes was examined for 12 selected superwash wool yarn samples, and migration of bisphenol A (BPA) for 10 selected yarn samples.

None of the yarn samples contained nonylphenol above the detection limit. Nonylphenol ethoxylates were found above the detection limit in 6 yarn samples, one of which was above the upcoming limit of 100 mg/kg. The remaining 5 yarn samples were significantly below the limit value, with the highest concentration being 62 mg/kg.

In 4 yarn samples content of the regulated aromatic amines was detected. However, the measured concentrations were significantly below the limit value.

In the migration analyses, smaller concentrations of heavy metals were measured. Zinc and copper were found in both the largest number of samples (89% and 67%, respectively) and in the highest concentrations. The highest concentration in the migration fluid was 20 µg/g yarn for zinc and 7.5 µg/g yarn for copper. There was a tendency for higher zinc concentration in the migration liquid from wool yarn (both for superwash and non-superwash qualities) than from cotton yarn. There was also a tendency for increasing concentration in the migration fluid

with an increase in the price per yarn. The concentration and frequency of the other heavy metals in the migration fluid were significantly lower.

Chromium was found in the migration fluid of 4 samples at concentrations corresponding to the detection limit (0.1 µg/g). Due to the low total chromium concentration in the migration fluid, no analysis was performed for chromium (VI) as the detection limit for chromium (VI) was higher. However, supplementary content analyses have been performed on the 4 samples, where both content of total chromium and chromium VI were proven. Here, no chromium (VI) was found above the detection limit (3 µg/g), while total chromium was between 0.7 µg/g and 42 µg/g.

Formaldehyde was found in the migration fluid from 10 wool yarn samples in concentrations from 3.9 µg/g yarn to 21.5 µg/g yarn. None of the cotton yarn samples released formaldehyde to the migration fluid.

Neither permethrin, bisphenol A (BPA) nor cyclic siloxanes were found above the detection limit in the migration fluid.

Hazard assessment of analysed substances

The following substances found in the migration analyses were assessed as being of most concern regarding health risks and consequently selected for hazard and risk assessment.

- Formaldehyde (measured levels 3.9 - 21.5 µg/g yarn)
- Copper (measured levels 0.3 - 7.5 µg/g yarn)
- Zinc (measured levels 0.8 – 20 µg/g yarn)
- Cobalt (measured levels 0.1 - 0.6 µg/g yarn)
- Nickel (measured levels 0.1 - 0.5 µg/g yarn)
- Chromium (measured level 0.1 µg/g yarn)

When reviewing toxicological expert assessments of these substances, tolerable exposure levels (DN(M)EL values) were determined for the substances (see table below), both with regard to local effects for skin exposure and for systemic effects in connection with the substances being systemically absorbed.

Overview of DN(M)EL values for use in the risk assessment

	DN(M)EL skin contact µg/cm ² and/or %	DN(M)EL skin contact mg/kg bw/day	DN(M)EL oral mg/kg bw/day
Formaldehyde	20 µg/ cm ² (allergic symptoms) 0.003 % (allergic symptoms)	-	0.15 (effects on the gastrointestinal)
Copper	1.4 % (irritation)	0.72 (enlarged spleen)	0.15 (enlarged spleen)
Zinc	0.03 % (irritation)	2 (neuro toxicity)	0.4 (neurotoxicity)
Cobalt	0.44 µg/cm ² (allergic symptoms)	0.017 (effects on the blood)	0.0003 (effects on the blood)
Nickel	0.74 µg/cm ² (allergic symptoms)	0.014 (reproductive toxicity)	0.00014 (allergic symptoms) 0.0055 (reproductive toxicity)

	DN(M)EL skin contact <i>µg/cm² and/or %</i>	DN(M)EL skin contact <i>mg/kg bw/day</i>	DN(M)EL oral <i>mg/kg bw/day</i>
Chromium (VI)*	0.02 µg/cm ² (allergic symptoms)	0.0002 µg/kg bw/day (cancer risk)	0.0002 µg/kg bw/day (cancer risk)
Chromium (III)*	180 µg/cm ² (allergic symptoms)	0.30 (no effects found)	0.30 (no effects found)

* As chromium (VI) could not be detected in the follow-up analyses, the chromium content is only assessed as chromium (III) in the risk assessment.

Risk assessment

Based on the highest measured migration values for the substances, exposure estimates were performed for two scenarios:

- Skin exposure locally (mg/cm²) and systemically (mg/kg bw/day) for a knitting person using 300 g of yarn per day, assuming migration of equal amounts of the substances per gram of yarn as measured in the migration analysis.
- Skin exposure locally (mg/cm²) and systemically (mg/kg bw/day) for an infant wearing a 200 g sweater as well as additional oral exposure by sucking on a small part (5 g) of the sweater.

When the exposure values obtained were compared with the tolerable exposure levels (DN(M)EL values), the following can be concluded regarding risk:

Overview of the risk assessments

	Risk: Skin contact local effects	Risk: Skin contact systemic effects	Risk: Oral exposure
Knitting person	Formaldehyde: no Copper: no Zinc: no Cobalt: no Nickel: no Chromium (III): no	Formaldehyde: no Copper: no Zinc: no Cobalt: no Nickel: no Chromium (III): no	No exposure
Infant wearing a sweater	Formaldehyde: no Copper: no Zinc: no Cobalt: no Nickel: no Chromium (III): no	Formaldehyde: no Copper: no Zinc: no Cobalt: no Nickel: no Chromium (III): no	Formaldehyde: no Copper: no Zinc: no Cobalt: no Nickel: no Chromium (III): no

Local skin effects:

The substances formaldehyde, cobalt, nickel, chromium (VI) and chromium (III) are all skin sensitising substances.

The assessment of the effects of these substances is based on the lowest dose levels that have been reported to elicitate skin reactions in people sensitised to the substance. This value is compared with the estimated exposure at the highest measured value of the substances. In general, dose levels that can elicitate skin symptoms in the most sensitive allergic persons are considered to be significantly lower than the dose levels that cause the allergic condition itself.

When exposed to the found migration levels no unacceptable risk level of causing skin reactions in allergic persons was found.

For copper and zinc, which are not considered to be skin sensitisers, the critical effect is local irritation of the skin. The measured levels are not considered to pose a risk for local irritation neither to knitting persons nor to infants.

Systemic effects

For the estimated exposure levels of formaldehyde, copper, zinc, cobalt, nickel, and chromium (assessed as chromium (III)) no health risks were found for neither knitting persons nor infants.

Uncertainties

Follow-up analyses were performed of the chromium content found in the migration fluid to clarify whether the content originated from chromium (VI) or chromium (III). Unfortunately, the detection limit for this more specialised analysis for content in the yarn was higher than for the analysis of total chromium in artificial sweat. So even if chromium (VI) was not found in some of the yarn samples, it cannot be completely ruled out that there were low levels of chromium (VI) in the yarn and in the artificial sweat. However, the analysis results of the yarn samples suggest that most likely there is no chromium (VI) content in the migration fluid, which is why the risk assessment of chromium is based solely on toxicological data for chromium (III).

Overall assessment

Based on the examination of the selected yarn samples purchased in Denmark, from the remainder of the EU and outside the EU, it can be concluded that there is no risk skin effects or systemic effects when using the yarn in connection with knitting or wearing hand-knitted clothing.

The yarn samples examined represent only a very limited sample of the yarn available on the market, accordingly the conclusion cannot be applied generally to all yarns.

Indledning

1.1 Formål

Udviklingen viser, at danskerne strikker mere og mere, hvorfor Miljøstyrelsen med dette projekt ønsker at kortlægge, om strikkegarn i samme grad som færdige tekstiler er belastet med kemikalier, og om garnet overholder den lovgivning som gælder for tekstiler og garn.

Formålet er at vurdere, hvorvidt der kan forekomme en sundhedsrisiko for forbrugerne under realistisk forventet brug af produkterne. Derudover skal produkter, som forhandles i Danmark, sammenlignes med produkter købt på nettet inden for og uden for EU.

1.2 Fremgangsmåde

For at opfylde ovenstående formål er projektet opdelt i forskellige faser med følgende aktiviteter:

- **En kortlægningsfase**
Denne indledende fase indeholder kortlægning af strikkegarn på markedet med henblik på udvælgelse af relevante strikkegarnsprøver til kemisk analyse og til risikovurdering. I fasen foreslås endvidere relevante analyser og eksponeringsscenerier til videre brug i projektet.
- **En fase for kemiske analyser**
I denne fase beskrives de relevante analyser til undersøgelse af strikgarnsprøverne. De hjemkøbte strikkegarnsprøver analyseres, og resultaterne afrapporteres efterfølgende. Der udføres migrationsanalyser af garnprøverne, så resultaterne herfra efterfølgende kan anvendes til risikovurdering. Desuden udføres der indholdsanalyser, der skal danne udgangspunkt for at vurdere, om produkterne overholder reglerne for indhold af azofarvestoffer og aromatiske aminer samt reglerne for indhold af nonylphenol og nonylphenoethoxylater.
- **En fase med risikovurdering for forbrugerscenarier**
Denne fase består af farlighedsvurdering, eksponeringsvurdering og risikokarakterisering. Fasen indledes med en farlighedsvurdering af de kemiske stoffer fundet ved den kemiske analyse for at udpege de mest kritiske stoffer til eksponerings- og risikovurdering. Forbrugereksponeering for de udpegede stoffer beregnes derpå ud fra de opnåede analyseresultater. Ud fra farligheds- og eksponeringsvurderingen foretages derpå realistisk risikokarakterisering for forbrugerne og det konkluderes, hvorvidt der er risiko forbundet med anvendelsen af de enkelte garnprøver.

2. Kortlægning af strikkegarn og udvælgelse af prøver

2.1 Kortlægning

Miljøstyrelsen har igennem mange år og igennem adskillige forbrugerprojekter haft fokus på uønsket kemi i tekstiler. Det store udvalg af forskellige typer strikkegarn til hjemmestrik har imidlertid ikke tidligere været i fokus. På grund af den stigende interesse for hjemmestrik er det naturligt at se nærmere på dette område mht. produkternes forbrugersikkerhed. I nærværende projekt vil der derfor blive set nærmere på indhold af kemiske stoffer i ikke-syntetiske garn typer, dvs. i bomuld- og uldgarn, hvor især de nye superwash uldgarnkvaliteter vil være i fokus.

For at få et indblik i hvilke typer kemiske stoffer der mest sandsynligt kan forventes at findes i ovennævnte garn typer, er der foretaget en indledende web-baseret litteratursøgning. Der er ved denne søgning ikke fundet undersøgelser, der specifikt har redegjort for og analyseret for kemiske stoffer i uld- og bomuldsgarn.

For at målrette projektet er et udvalg af nyere, centrale publikationer vedrørende kemi i tekstiler blevet screenet for herudfra at vurdere, hvilke betænkelige stoffer der mest sandsynligt kan være relevante at fokusere på mht. kemisk analyse og risikovurdering.

2.1.1 Anvendelse af kemiske stoffer ved fremstilling af superwash uldgarn og merceriseret bomuld

I forbindelse med planlægning af analyserne ønsker Miljøstyrelsen belyst, om der ved produktion af den krympefrie superwash uldgarnkvalitet anvendes særligt problematiske kemikalier under fremstillingsprocessen, som evt. kan være til stede i restkoncentrationer.

Superwash kvalitet

For at imødegå filtkrympning ved vask af uld skal den såkaldte retningsmæssige friktionseffekt (DFE – directional frictional effect) som uldfibre udviser brydes. Dette kan ske ved mekanisk bearbejdning (slibning) eller ved behandling med oxiderende midler eller enzymer. Ved den mekaniske bearbejdning fjernes samtidig en del af uldfibrene, og man opnår et tyndere og mere glansfuldt garn.

Hvor glansen er af mindre betydning, anvendes kommercielt tre typer behandling (Rippon & Evans (2012):

- Behandling med kemikalier
- Behandling med polymer
- Behandling med kemikalier med efterfølgende tilsætning af polymer

For at opnå det højeste niveau af krympefrihed, som kræves for at være superwash kvalitet, anvendes de to sidste metoder, hvoraf den billigste og mest udbredte er kemikaliebehandling med tilsætning af polymer.

Ud fra en detaljeret beskrivelse af fremstilling af superwash uldgarn foretaget af Hassan & Carr (2019) kan forarbejdningen sammenfattes i følgende trin:

Fremstillingen af garnet sker løbende, idet garnet i et kontinuert forløb transporteres igennem processerne, hvor der sker behandling i forskellige reaktionskar med kemisk forarbejdning.

- 1 For at opnå superwash kvalitet, dvs. krympefri uld, udsættes ulden først for en oxidationsproces ved behandling med enten chlogas eller natriumhypoklorit ved lav pH eller med dichlorisocyanosyre (DCCA), idet denne behandling påvirker keratinstrukturen i garnet ved at nedbryde disulfidbroer og fjerne den vandafvisende 18-methyl eicosansyre, der omgiver keratinet. Denne behandling gør garnet hydrofilt og tilgængeligt for behandling med overfladeaktive stoffer. Det anføres, at denne behandling medfører en vis mængde af organisk bundet klor i afløbsvandet fra processen.
- 2 Efterfølgende vaskes garnet i en opløsning af metabisulfit og bicarbonat for at hæve pH til neutral værdi, hvilket hindrer gulning af garnet og gør garnet mere modtageligt for den efterfølgende behandling med polymerer.
- 3 Skylning i vand.
- 4 Efter skylning tilsættes Hercosett syntetisk polymer (tilblandes med ca. 1.2 % af garnets vægt). Hercosett er en polymer, der består af poly(chloro-hydroxypropyldiethylene adipamide ammonium chloride).
- 5 Når denne polymer tilsættes garnet og opløsningen gøres basisk, omdannes chlorhydroxypropylgrupperne i polymeren til epoxyforbindelser, og der dannes poly(epoxypropyldiethylene adipamide ammonium chloride), der reagerer og binder polymeren til carboxyl- og hydroxylgrupper i garnet.
- 6 Afslutningsvis tilsættes garnet en silikonebaseret blødgører i en mængde på ca. 0,2-0,3 % af garnets vægt.

Ud fra denne beskrivelse af fremstillingsprocessen vurderes det mest sandsynligt, at det færdige garnprodukt vil have et vist indhold af den tilsatte siliconeblødgører samt et eventuelt restindhold af ikke reageret Hercosett polymer (dvs. poly(chloro-hydroxypropyldiethylene adipamide ammonium chloride)).

Mercerisering af bomuld

Ved produktion af bomuldsgarn er mercerisering af bomulden den mest udbredte metode til at forbedre egenskaber som styrke, glans og formstabilitet og dermed gøre garnet egnet til maskinvask.

Processen er ganske simpel, idet garnet behandles med stærk base, hvorved fibrene svulmer op, og noget af cellulosen krystalliserer (omdannelse fra cellulose I til cellulose II). Processen foregår under spænding, hvorved opnås et glattere garn og dermed en mere blank overflade. Det vurderes derfor ikke, at mercerisering giver anledning til restkoncentrationer af kemiske stoffer i garnet.

2.1.2 Rapporter vedr. kemi i tekstiler

Nedenfor er anført en række nyere rapporter omhandlende restkoncentrationer af kemiske stoffer i tekstiler, der er blevet screenet for at målrette projektet til de mest relevante stoffer.

ANSES (2018). Assessment of the skin sensitizing / irritant effects of chemicals found in footwear and textile clothing.

De franske sundhedsmyndigheders institut ANSES udgav i 2018 en projektrapport, hvor forekomsten af kemiske stoffer i fodtøj og tekstiler blev belyst. Rapporten må anses for at være den mest opdaterede inden for området, idet man foretog en systematisk litteratursøgning og gennemgik en lang række europæiske rapporter og indsamlede data fra Frankrig, Danmark, Sverige, Tyskland, Holland og EU-Kommissionen. På dette grundlag blev en lang række potentielle problemstoffer identificeret med hovedvægten lagt på allergifremkaldende stoffer. I

projektet analyserede man herpå 25 stykker tekstil med forskellige former for væskeekstraktion i et stort analyseprogram, der omfattede analyser til specifik identifikation og kvantificering af mere end 130 stoffer udpeget som kritiske stoffer fra 20 forskellige stofgrupper (fx aromatiske aminer, azofarvestoffer, metaller, organiske aldehyder, syrer, etc.). Der blev anvendt forskellige opløsningsmidler til ekstraktionerne for at sikre optimale forhold for ekstraktion af så mange typer forskellige kemiske stoffer som muligt.

Der blev imidlertid kun fundet forholdsvis få stoffer i ekstraktionsanalyserne. Følgende kemiske stoffer blev detekteret fra tekstildelen af produkterne (dvs. stoffer fundet i tilknytning til påtrykte motiver og metaldele er ikke medtaget nedenfor):

- 1,4-paraphenylenediamine (PPD)
- CI Disperse Yellow 23
- krom
- nikkel
- dibutyltindichlorid
- monobutyltintrichlorid
- nonylphenoler (NP)/ nonylphenoethoxylater (NPEO)

En række yderligere stoffer (metaller) kunne detekteres fra metal- og plastdele fastgjort til tekstilet:

- kobolt
- kobber
- antimon
- bly
- arsen
- cadmium
- kviksølv

Ved nærmere gennemgang af rapporten kan det dog ses, at ingen af de 25 analyserede tekstilprodukter indeholdt uld, kun 8 af tekstilerne indeholdt bomuld, og resten var baseret på kunststof.

Kun i to tekstiler med indhold af bomuld fandt man indhold af betænkelige kemiske stoffer. I disse produkter blev der fundet nonylphenoethoxylater i tilknytning til print på produkterne, og i det ene blev der endvidere fundet krom i forbindelse med en elastikkant. Der kan således ikke angives stoffer fra tekstilerne, som entydigt kan tilknyttes bomuld.

Rapporten refererer dog til tidligere analyser, hvor der er fundet formaldehyd i forbindelse med bomuld og uld.

Kemi (2013). Hazardous chemicals in textiles – report of a government assignment. Report No 3/13.

Den svenske kemikaliestyrelse KEMI udgav i 2013 en rapport vedrørende farlige kemikalier i tekstiler.

I denne rapport kortlagde man en række kemiske stoffer, som potentielt kan forekomme i det endelige produkt pga. anvendelse af disse kemikalier under produktionen af tekstil.

For uld og bomuld blev følgende stoffer ud fra produktionsprocesserne anset for muligt forekommende:

Uld	Bomuld
Acrylamid (tidligere anvendt, krympebehandling)	Acrylamid (tidligere anvendt)
Azofarvestoffer og spaltningssprodukter (arylaminer) af disse	Azofarvestoffer og spaltningssprodukter (arylaminer) af disse
1,4-dichlorobenzene (bærestof for farver)	Zinkklorid (mercerisering, farvning)
Cr (VI)- salte (pigmenter)	Bis(tributyltin)oxide (biocid)
blysalte (farvestoffer)	Hexabromocyclododecane (HBCDD) flammehæmmer

For acrylamid angives at dette er et stof, der tidligere anvendtes, hvorfor det ikke vurderes relevant at fokusere på stoffet i dette projekt. Tilsvarende vurderes det ikke sandsynligt, at strikkegarn er behandlet med brandhæmmere, da en evt. behandling med brandhæmmere vil være knyttet til helt særlige anvendelser af tekstilet.

Miljøstyrelsesprojekter

Miljøstyrelsen (2014). Kortlægning af udvalgte allergene, disperse farvestoffer i tøj.

Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 129, 2014

I denne rapport angives azofarvestoffer og spaltningssprodukter ligeledes som stoffer, der potentielt kan forekomme i uld- og bomuldsartikler i forbindelse med farvning. I rapporten udtages 31 tøjprodukter (for langt de flestes vedkommende produceret af syntetisk tekstil), hvor der findes rester af azofarvestoffer. Der blev fundet Disperse Blue 124 i 8 tekstiler og Disperse Yellow 49 i et stykke tekstil. Ingen af disse fund var dog relateret til hverken bomuld eller uld.

Miljøstyrelsen (2014). Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 128, 2014

Kortlægning og sundheds- og miljøvurdering af biocidaktivstoffer i tøj.

I forbindelse med dette projekt analyserede man 34 stykker tøjprodukter, heraf 21 af bomuld og 5 af uld for indhold af biocider. Der blev i disse analyser fundet rester af formaldehyd i 3 uld- og 3 bomuldsprodukter i koncentrationsintervallet 3-23 mg/kg og permethrin i et uldprodukt ved en koncentration på 367 mg/kg.

Miljøstyrelsen (2012). Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 120, 2012

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

I dette projekt, hvor man analyserede for nonylphenol og nonylphenoethoxylater i 15 tøj- og sengetøjsprodukter (11 uldprodukter og 4 syntetisk tekstil), fandt man nonylphenoethoxylater i 9 af bomuldsprodukterne i koncentrationsintervallet 3,2 – 311 mg/kg. Af rapporten fremgår, at anvendelsen af nonylphenol og nonylphenoethoxylater var som hjælpestof ved rensning og skylning af uld og bomuld, til fjernelse af fedt og andre urenheder samt som hjælpestof ved blegning, farvning og befugtning af tekstilet.

Øvrige data

I 1 nyere undersøgelse er bisphenol A (BPA) blevet fundet i babysokker købt i spanske butikker (Freire et al. 2019). Her blev der observeret tendens til stigende koncentrationer af BPA ved stigende indhold af bomuld. Fundene var især knyttet til meget billigt indkøbte sokker produceret af bomuld iblandet syntetiske plastfibre, og forfatterne vurderede, at en sandsynlig årsag til dette indhold kunne være anvendelsen af genbrugsplast i produkterne.

I den forbindelse vurderes det, at især anvendelse af genbrugsmaterialer vil kunne medføre restkoncentrationer af en række forskelligartede kemiske stoffer som en del af indholdet i gen-

anvendelsesproduktet eller forureninger tilknyttet hertil. En yderlige analyse af dette aspekt anses dog ikke relevant for dette projekt, der fokuserer på garnkvaliteter, der sælges som ren bomuld og uld.

2.1.3 Udpegning af relevante stoffer til analyse/risikovurdering

Ud fra ovenstående oplysninger vurderes det relevant af fokusere på følgende stoffer ved analyse af uld- og bomulds garn:

- Nonylphenol og nonylphenolethoxylater
- Azofarvestoffer og spaltningsprodukter (diverse arylaminer)
- Metaller (krom, bly, nikkel, zink, tin samt øvrige særligt problematiske metaller fx kobolt, cadmium)
- Formaldehyd
- Permethrin
- Organotin

Derudover kan det for superwash uldgarn være relevant at fokusere på indhold af silicone-blødgørere (hvor især de cykliske siloxaner D4, D5 og D6 anses for kritiske) og Hercosett polymer (dvs. poly(chloro-hydroxypropyldiethylene adipamide ammonium chloride) samt for bomulds vedkommende på evt. rester af bisphenol A.

2.1.4 Fareklassificering og regulering af problemstoffer

Nedenfor i tabel 1 er ovenstående stoffer beskrevet ud fra deres fareklassificering/EU-harmoniserede klassificering samt ud fra lovgivningsmæssige krav, der er relevante i forbindelse med evt. indhold i strikkegarn.

TABEL 1. Regulatoriske data vedr. mulige problemstoffer i strikkegarn

Stof	EU-klassificering	Relevant regulering omfattende tekstil
Azofarvestoffer (Benzidin CAS 92-87-5)	Aromatisk amin: Carc. 1A, H350 Acute tox. 4, H302 Aquatic Acute 1, H400 Aquatic chronic 1, H410 (klassificering angivet for benzidin som eksempel for aromatisk amin fra tillæg 10) Azofarvestof: Skin sens. 1 Aquatic Acute 1, H400 Aquatic chronic 1, H410 (klassificering af azofarvestof CAS 118685-33-9 omfattet af tillæg 10)	REACH Bilag XVII 43: Alle azofarvestoffer, der kan frigive over 30 mg/kg (0,003%) af 22 specifikke aromatiske aminer, er angivet i tillæg 8 til bilag XVII. Azofarvestoffer omfattet af tillæg 9 til bilag XVII forbudt over 0.1 % til farvning af tekstiler. REACH Bilag XVII 72 (gældende fra 1. november 2020) 8 navngivne azofarvestoffer og aromatiske aminer som angivet i tillæg 12.
Nonylphenol CAS 25154-52-3	Acute Tox. 4, H302 Skin Corr. 1B, H314 Aquatic Acute 1 H400 Aquatic Chronic 1, H410 Repr. 2, H361fd	REACH Bilag XVII 46 Forbudt ved konc. $\geq 0,1\%$ ved tekstilforarbejdning
Nonylphenoethoxylater		REACH Bilag XVII 46

Stof	EU-klassificering	Relevant regulering omfattende tekstil
		<p>Forbudt ved konc. $\geq 0,1$ % ved tekstilforarbejdning</p> <p>REACH Bilag XVII 46a Forbudt i tekstiler ved konc $\geq 0,01$ % (fra 3 februar 2021)</p>
Formaldehyd* CAS 50-00-0	Acute Tox. 3, H301, H311 Skin Corr. 1B, H314 Skin Sens. 1, H317 Acute Tox. 3, H331 Muta. 2, H341 Carc. 1B, H350	REACH Bilag XVII 72 (gældende fra 1. november 2020) Forbudt i tekstiler (herunder garn) ved ≥ 75 mg/kg
Bly CAS 7439-92-1	Repr. 1A, H360FD, C $\geq 0,03$ % Lact., H362 Forslag til yderligere harmoniseret klassificering som: Aquatic Acute 1, H400, M-factor=10, Aquatic Chronic 1, M-factor=10 (Repr. 1A, H360FD, C $\geq 0,03$ % Lact., H362 STOT RE 1 H372, C $\geq 0,5$ % Aquatic Acute 1, H400, M-factor=10, Aquatic Chronic 1, H410)	<p>REACH Bilag XVII, indgang 63: Forbudt i forbrugerprodukter med blykoncentrationer højere end 0,05 % (svarende til 500 ppm = 500 mg/kg), medmindre migrationen kan vises at være mindre end 0,05 $\mu\text{g Pb/cm}^2$ per time. Gælder for artikler eller dele deraf, der under normale eller med rimelighed forudsigelige anvendelsesbetingelser kan puttes i munden af børn.</p> <p>Derudover særlig dansk regulering: BEK nr. 856 af 05/09/2009 (blybekendtgørelsen). Forbud mod import og salg af produkter med blyindhold højere end 100 ppm (svarende til 0,01 % = 100 mg/kg).</p> <p>REACH Bilag XVII 72 (gældende fra 1. november 2020): Forbudt i tekstiler (herunder garn) ved ≥ 1 mg/kg ved ekstraktion</p>
Cadmium CAS 7440-43-9	Carc. 1B, H350 Muta. 2, H341 Repr. 2, H361fd Acute Tox. 2, H330 STOT RE 1, H372 Aquatic Acute 1, H400	<p>BEK nr. 858 af 05/09/2009 om forbud mod import, salg og fremstilling af cadmiumholdige varer. Grænseværdi 75ppm (svarende til 75mg/kg = 0,0075 %).</p> <p>På REACH kandidatlisten til godkendelsesordningen som følge af stoffets kræftfremkaldende effekt. REACH Bilag XVII 72 (gældende fra 1. november 2020) Forbudt i tekstiler (herunder garn) ved ≥ 1 mg/kg ved ekstraktion</p>
Kromat (CrVI)* Eksempel: Natriumkromat CAS 7775-11-3	Acute Tox. 2 H330 Acute Tox. 3 H301 Acute Tox. 4 H312 Skin Corr. 1B, H314 Skin Sens. 1, H317	REACH Bilag XVII 72 (gældende fra 1. november 2020) Forbudt i tekstiler (herunder garn) ved ≥ 1 mg/kg ved ekstraktion

Stof	EU-klassificering	Relevant regulering omfattende tekstil
	Resp. Sens 1, H317 Muta. 1B, H340 Carc.. 1B, H350 Repr. 1B, H360FD STOT RE 1, H372 Aquatic Acute 1, H400 Aquatic Chronic 1, H410	
Kobolt* CAS 7440-48-4	Skin Sens. 1, H317 Resp. Sens 1, H334 Muta. 2, H341 Carc. 1B, H350 Repr. 1B, H350 Aquatic Chronic 4, H413	Ingen relevant regulering der omfatter tekstiler
Nikkel* CAS 7440-02-0	Skin Sens. 1, H317 Carc. 2, H351 STOT RE 1, H372 Aquatic Chronic 3, H412	Ingen relevant regulering der omfatter tekstiler
Zink CAS 7440-66-6	Aquatic Acute 1, H400 Aquatic Chronic 1, H410	Ingen relevant regulering der omfatter tekstiler
Tin CAS 7440-31-5	se organiske tinforbindelser	Se organiske tinforbindelser
Organiske tinforbindelser Dibutyltinchlorid CAS 683-18-1 (anført som repræsentant for en række dibutyltinforbindelser)	Muta. 2, H4341 Repr. 1B, H360FD Acute Tox. 2, H330 Acute Tox. 3, H301 Acute Tox. 4, H312 STOT RE 1, H372 Skin Corr. 1B, H314 Aquatic Acute 1, H400 Aquatic Chronic 1, H410	REACH Bilag XVII, indgang 20: Dibutyltinforbindelser forbudt i forbrugerprodukter med tin-koncentrationer over 0,1%
Permethrin CAS 52645-53-1	Acute Tox. 4, H302 Acute Tox. 4, H332 Skin Sens. 1, H317 Aquatic Acute 1, H400 Aquatic Chronic 1, H410	Ingen relevant regulering der omfatter tekstiler Godkendt som aktivstof efter BPR i 2016 til produkttype 8 (træbeskyttelse) og produkttype 18 (insektmidler)
D4 Octamethyl-cyclotetrasiloxane CAS 556-67-2	Aquatic Chronic 4, H413 Repr. 2, H361 fertilitet	Ingen relevant regulering der omfatter tekstiler. Er på REACH kandidatlisten som meget persistent bioakkumulerende og giftigt i miljøet (PBT/vPvB)
D5 Decamethyl-cyclopentasiloxane CAS 541-02-6	Ingen klassificering	Ingen relevant regulering der omfatter tekstiler. Er på REACH kandidatlisten som meget persistent bioakkumulerende og giftigt i miljøet (PBT/vPvB)
D6 Dodecamethylcyclohexasiloxane CAS 540-97-6	Ingen klassificering	Ingen relevant regulering der omfatter tekstiler

Stof	EU-klassificering	Relevant regulering omfattende tekstil
		Er på REACH kandidatlisten som meget persistent bioakkumulerende og giftigt i miljøet (PBT/vPvB)
Bisphenol A 80-05-7	Repr. 1B, H360F STOT SE 3, H335 Eye Dam. 1, H318 Skin Sens. 1, H317	Ingen relevant regulering der omfatter tekstiler Er på REACH kandidatlisten pga. stofets reproduktionsskadelige egenskaber. Vurderet at være hormonforstyrrende både mht. miljø og sundhed.

*Det er dog vigtigt at gøre opmærksom på, at der i øjeblikket (maj 2020) foreligger et forslag til anvendelsesbegrænsning af stoffer, der har en EU-harmoniseret klassificering som allergifremkaldende for indhold i tekstiler, læder, pelse og skind. I dette forslag anføres en række grænseværdier for indhold af de forskellige allergifremkaldende stoffer: For indhold i tekstiler er formaldehyd omfattet med en koncentrationsgrænse på 30 mg/kg, nikkel med en koncentrationsgrænse på 120 mg/kg, kobolt med en koncentrationsgrænse på 70 mg/kg og krom (VI) med en koncentrationsgrænse på 1 mg/kg (ECHA 2019).

2.2 Beskrivelse af eksponeringsscenarier

En væsentlig del af en risikovurdering af anvendelsen af strikkegarn omfatter en realistisk eksponeringsvurdering for de kemiske stoffer, som strikkegarnet kan indeholde og afgive under brugen.

Ved eksponeringsvurderingen er det væsentligt at skelne mellem de forskellige målgrupper, der skal risikovurderes, idet eksponeringen kan være forskellig for de forskellige målgrupper. Under hensyntagen til relevante typer af kritiske effekter (fx lokale hudeffekter og/eller systemiske organeffekter) udarbejdes der eksponeringsscenarier for den strikkende person samt for en person, der efterfølgende anvender det strikkede stykke tøj. For at omfatte de mest særlige følsomme målgrupper skal eksponeringsvurderingen omfatte strikkende kvinder, gravide (hvis ufødte barn kan være særligt følsomt overfor skadelige effekter) og småbørn, der bærer tøjet og hvor fx sutning på tøjsnipper og garnkvaste kan være relevant.

Følgende målgrupper og eksponeringsscenarier vurderes relevante for brugen af strikkegarn og strikkegarnsprodukter:

- hudeksponering under strikning for den strikkende gravide person.
- hudeksponering hos barn inklusive barnets sutning på strikwaren

Det forventes at eksponeringsscenarier for grupperne vil være vidt forskellige, idet en strikkende, gravid kvinde et vist antal timer dagligt gennem en længere periode kan have håndkontakt til nyt uvasket garn, mens et barn, der bærer tøjet, kun vil blive udsat for nyt garn i en kort periode, i de tilfælde hvor tøjet ikke er vasket inden brug.

Eksponeringsscenarierne vil blive udarbejdet som realistiske worst-case estimater med udgangspunkt i eksponeringsparametre angivet i REACH-guidelines kombineret med viden fra evt. scenarier, der tidligere er anvendt i litteraturen eller i Miljøstyrelsens tidligere projekter. Eksponeringen vil dels blive beregnet i enheden "mg garn/ kg lgv/dag" og i enheden "mg garn/cm²".

2.2.1 Hudeksponering under strikning for den strikkende person

Eksponeringsvurdering af hændernes overflade

Den mest intense hudeksponering vil forekomme på personens hænder under strikningen. For dette hudareal vurderes risikoen fra hudirriterende eller allergifremkaldende stoffer at være størst, hvorfor det er relevant at beregne eksponering for strikkegarn per cm² hud.

$$\text{Eksponering (g garn/cm}^2\text{)} = \text{forbrug af strikkegarn per gang strikning (g)/håndfladernes areal (cm}^2\text{)}$$

Som worst-case vurderes, at der i løbet af en strikkeperiode på 8 timer forbruges 300 gram garn. Dernæst anses berøringen og eksponeringen for garnet af forekomme på et overfladeareal svarende til håndfladerne. Nordisk Ministerråd (2011) og RIVM (2014) angiver overfladearealet af en voksen kvindes hænder til 731 cm², hvorfor indersiden af hænderne vurderes til ca. halvdelen dvs. 365 cm².

Dvs.

$$\text{Eksponering (g garn/cm}^2\text{ hud)} = 300 \text{ g}/365 \text{ cm}^2 = 0,82 \text{ g/cm}^2$$

Ud fra analyseresultater, der måler et kemisk indholdsstofs afgivelse fra garnet til kunstig sved, opnås viden om "mg stof afgivet / g garn", og eksponeringen for stoffet kan dermed regnes:

$$\text{Eksponering (mg stof/cm}^2\text{ hud)} = \text{Eksponering (g garn/cm}^2\text{)} \times \text{(mg stof afgivet/g garn)}$$

$$(1) \text{ Eksponering (mg stof/cm}^2\text{ hud)} = 0,82 \text{ g garn/cm}^2 \times \text{(mg stof afgivet/g garn)}$$

Eksponeringsvurdering mht. systemisk optagelse

Kemiske stoffer, der afgives under strikning, vil være tilgængelige for optagelse i kroppen, idet det specifikke stof i større eller mindre grad vil kunne trænge igennem huden og ind i blodbanen. Til vurdering af risiko for systemiske organeffekter er det derfor relevant at udregne eksponeringen i mg stof/kg legemsvægt dag.

Her vil eksponeringen for det enkelte stof kunne beregnes ud fra:

$$\text{Eksponering (mg/kg lgv/dag)} = \text{mængde garn (g/dag)} \times \text{mg stof afgivet/g garn/lgv (kg)}$$

$$\text{Eksponering (mg/kg lgv/dag)} = 300 \text{ g/dag} \times \text{mg stof afgivet/g garn}/60 \text{ kg}$$

$$(2) \text{ Eksponering (mg/kg lgv/dag)} = 5 \text{ g/kg} \times \text{mg stof afgivet/g garn}$$

Som worst-case vurderes det som nævnt ovenfor, at der i løbet af 1 dag forbruges 300 gram garn. Som udgangspunkt antages en legemsvægt på 60 kg for en kvinde (REACH 2012).

2.2.2 Eksposering af småbørn, ½ - 1 år

Eksposering af barnets hudareal

I dette scenarie indgår børn i aldersgruppen ½-1 år, dvs. en alder med høj grad af sutteaktivitet på genstande inden for rækkevidde. Det antages som et worst-case, at barnet er iført 1 ny-strikket ikke-vasket hættetrøje, og at barnet ikke har undertrøje under strikketrøjen, dvs. at barnets (svedige) hud er i direkte berøring med trøjen. Ydermere antages, at barnet sutter på et par garnkvaster påsat ved trøjens hætte.

Eksposeringen per hudareal kan beregnes:

$$\text{Eksposering per hudareal (g stof/cm}^2\text{)} = \text{forbrug af strikkegarn per hættetrøje (g)/kropsareal overkrop, arme, del af hovedet for barnet (cm}^2\text{)}$$

Det antages, at en tynd hættetrøje til et 6-12 måneders barn kan strikkes ved brug af 200 gram garn. Det antages, at kun en tynd hættetrøje vil blive anvendt uden undertrøje, mens man ved brug af en tykkere trøje forventes at have noget under trøjen og derfor i mindre grad bliver direkte eksponeret for mulige kemiske stoffer i garnet. Derfor anses brugen af 200 gram som et realistisk worst-case for det beskrevne scenarie.

Hættetrøjen vil eksponere et overfladeareal svarende til arme + overkrop + halvdelen af hovedet. For 6-12 måneders børn vil dette ifølge de anbefalede "deterministic default values" fra RIVM (2014, tabel 32) medføre et overfladeareal på 2287 cm².

$$\text{Eksposering (g stof/cm}^2\text{)} = 200 \text{ g garn/trøje}/2287 \text{ cm}^2 = 0,087 \text{ g/cm}^2$$

Ud fra analyseresultater, der måler et kemisk indholdsstofs afgivelse fra garnet til kunstig sved, opnås viden om "mg stof afgivet/g garn", og eksposeringen for stoffet kan dermed beregnes:

$$\text{Eksposering (mg stof/cm}^2\text{)} = \text{Eksposering (g garn/cm}^2\text{)} \times (\text{mg stof afgivet/g garn})$$

$$(3) \text{ Eksposering (mg stof/cm}^2\text{)} = 0,087 \text{ g/cm}^2 \times (\text{mg stof afgivet/g garn})$$

Eksposeringsvurdering mht. systemisk optagelse

Derudover kan hudeksponeringen i forhold til kropsvægten beregnes:

$$\text{Eksposering (mg/kg lgv)} = (\text{trøjens vægt (g)} \times \text{mg stof afgivet/g garn})/\text{legemsvægt (kg)}$$

I dette scenarie antages, at trøjen vejer 200 g og at barnet vejer 8,0 kg, idet dette af RIVM (2014) angives som standardværdi for vægten på ½-1 årige børn.

$$\text{Eksposering (mg/kg lgv)} = 200 \text{ g} \times \text{mg stof afgivet/g garn}/8,0 \text{ kg}$$

$$(4) \text{ Eksposering (mg/kg lgv)} = 4 \text{ g/kg} \times (\text{mg stof afgivet/g garn})$$

Udover denne hudeksponering vurderes at barnet kan udsættes for afgivne stoffer ved oral indtagelse i forbindelse med, at der suttes på kvasterne, som antages at veje 5 gram:

Oral eksponering (mg/kg lgv) = (kvasternes vægt (g) x mg stof afgivet/g garn)/legemsvægt (kg)

Oral Eksponering (mg/kg lgv) = 5 g x mg stof afgivet/g garn)/8 kg

(5) Oral Eksponering (mg/kg lgv) = 0,63 g/kg x (mg stof afgivet/g garn)

2.2.3 Metodeovervejelser for bestemmelse af afgivelse af kemiske stoffer fra garnet

Af ovenstående eksponeringsscenarier ses, at mg stof afgivet per gram garn er en meget betydelig faktor i beregningerne.

For at bestemme mængde er det i dette projekt valgt af udføre ekstraktionsanalyse af garnet med en kunstig svedvæske (se nærmere nedenfor).

Ved valg af omstændigheder for ekstraktionen er det valgt at undgå urealistiske worst-case antagelser for afgivelsen af stoffer fra strikkekarnet. Det er derfor valgt at ekstrahere med kunstig sved i 2 timer ved 37°C, uden at der anvendes omrystning af prøven, da dette vurderes bedst at repræsenterer hvad en strikkende person kan blive udsat for under strikningen. Alene den fuldstændige gennemvædning af garnet i 2 timer vurderes at medføre et worst-case scenario for afgivelsen, hvorfor yderligere omrystning for at højne afgivelsen fra garnet ikke anses som relevant. Endvidere vurderes 2 timers ekstraktion også for worst-case, idet eksponeringen til det samme stykke af garnet er væsentligt mindre end 2 timer.

Tilsvarende vurderes et barns eksponering også at være et worst-case scenarie ved anvendelse af denne metode, da det vurderes usandsynligt at barnet vil ligge med en fuldstændig gennemvædet trøje gennem længere tid.

Nærmere beskrivelse af ekstraktionsmetoden er angivet nedenfor i afsnit 2.3. og i kapitel 3.

Det skal bemærkes, at det er valgt ikke at udføre ekstraktionsanalyser i kunstigt spyt, da det vurderes, at analyseresultatet for kunstig sved vil være meget lig, hvad der vil blive fundet for kunstigt spyt, da ekstraktionsevnen af de to væsker anses for at være meget sammenlignelig. Det vurderes derfor, at den mindre forskel på de to væskers ekstraktion vil ligge betydeligt inden for de kvantitative usikkerheder, som mange af de øvrige eksponeringsantagelser indebærer.

2.3 Beskrivelse af relevante analyser

2.3.1 Udvalg af relevante stoffer og stofgrupper

Kortlægning af strikkekarn har påpeget følgende stoffer og stofgrupper, som relevante ved analyser af bomuld- og uldgarn:

- Nonylphenol og nonylphenolehtoxylater
- Azofarvestoffer og spaltningsprodukter (diverse arylaminer)
- Metaller (krom, bly, nikkel, zink, tin samt øvrige særligt problematiske metaller)
- Formaldehyd
- Permethrin
- Organotin

Desuden fremgår det af fremstillingsmetoden for superwash uldgarn, at der både tilsættes Hercosett syntetisk polymer samt silikonebaseret blødgører. Det vurderes derfor relevant at

analysere superwash uldgarn for de cykliske siloxaner D4, D5 og D6, idet de ofte indgår i siliconeblandinger, og stofferne må anses som problemstoffer, da de er opført på kandidatlisten i REACH-reguleringen. Hercosett polymeren inkluderes ikke i analyseprogrammet, idet det vurderes, at sandsynligheden for migration er lav, samtidig med at det rent analytisk vil være meget omkostningstungt at strukturafklare de nedbrydningsprodukter/reststoffer fra polymeren, som eventuelt kan forekomme.

Endvidere vurderes det relevant også at inkludere bisphenol A (BPA), da dette stof er fundet i bomuldsprodukter, og stoffet besidder meget problematiske helbredseffekter, bl.a. reproduktionseffekter og hormonforstyrrende effekter.

2.3.2 Analysemetoder og analyseplan

Som det fremgår ud fra eksponeringsscenarierne, fokuseres hovedsagelig på migrationsanalyser for de overnævnte stoffer, idet dette vil tilvejebringe det bedst egnede udgangspunkt for en efterfølgende risikovurdering. Dette dog med udtagelsen af nonylphenol og nonylphenolethoxylater samt azofarvestoffer, hvor der udelukkende gennemføres indholdsanalyser, idet der for disse stoffer er fastsat grænseværdier for indholdsmængden, hvorfor migrationsanalyser og risikovurdering ikke er relevant disse stoffer.

I samarbejde med Miljøstyrelsen har projektgruppen derpå sammensat en analyseplan for projektet, som angivet i tabel 2 nedenfor.

TABEL 2. Analyseplan

Stof	Analysetypen	Antal prøver	Kommentarer
Nonylphenol og nonylphenolethoxylater	Indholdsanalyser	45	Alle garnkvaliteter i analyseprogrammet
Azofarvestoffer og spaltningsprodukter	Indholdsanalyser	45	Alle garnkvaliteter i analyseprogrammet
Metaller inkl. krom og organotin	Migrationsanalyser	45	Alle garnkvaliteter i analyseprogrammet
Formaldehyd	Migrationsanalyser	45	Alle garnkvaliteter i analyseprogrammet
Permethrin	Migrationsanalyser	45	Alle garnkvaliteter i analyseprogrammet
Cykliske siloxaner (D4, D5 og D6)	Migrationsanalyser	12	Udvælges blandt de indkøbte superwash uldkvaliteter ud fra vurdering af garnets glathed.
BPA	Migrationsanalyser	10	10 bomuldsgarnprøver

Migrationsanalyserne udføres på baggrund af ekstraktion af garnprøverne i kunstigt sved. Den kunstige sved fremstilles efter forskriften i ISO 105-E04, og migrationstesten udføres jf. ISO 71-3:2013+A2:2017. Alle analyser udføres som ægte dobbeltbestemmelser. Detaljeret beskrivelse af analysemetoder fremgår af afsnit 3.1.1.

Metalanalyserne inkluderer bly, krom, nikkel, cadmium, arsen, kobber, zink, kviksølv, bor, kobolt, tin, sølv, antimon og vanadium. I tilfælde at metalanalyserne viser tilstedeværelse af krom eller tin, vil disse prøver endvidere blive analyseret for forholdsvis krom (VI) og organiske tinforbindelser.

Som det fremgår af tabel 2, foretages analyser for cykliske siloxaner og bisphenol A kun på en delmængde af det samlede antal garnprøver i analyseprogrammet.

2.4 Udvalgelse af strikkegarn til prøvning

2.4.1 Kriterier for valg af strikkegarn

Udgangspunktet for udvælgelse af strikkegarn til efterfølgende analyse og risikovurdering er, at der fokuseres på bomuldsgarn og uldgarn til hjemmestrik (dvs. ikke garn baseret på syntetiske materialer), og hvor der for uldgarns vedkommende især skal fokuseres på superwash kvaliteten. Ved hjemkøb af produkter skal 1/3 af strikkegarnet være fra det danske marked (fysiske butikker eller webbutikker), 1/3 fra webbutikker fra det øvrige EU-marked og 1/3 fra det øvrige webbutik-marked uden for EU. Desuden skal de danske indkøb afspejle køb i hhv. specialbutikker og i supermarkeder/større butikskæder. Der er således webbutikkens hjemsted, og fra hvilket land garnet købes, der er afgørende for grupperingen af garnet, og ikke garnets produktionsland, da dette ofte ikke kendes før modtagelsen af garnet.

For at opnå en mere repræsentativ udvælgelse og for at øge fund for metaller og forskellige azofarvestoffer udvælges prøverne, så de dækker en bred vifte af farver (hvidt, sort, blå, rødt, gult, grønt og evt. flerfarvet garn). Endvidere sigtes mod at udvælge forskellige kvaliteter inden for garntyperne samt garn i forskellige prislæg.

2.4.2 Webbaseret søgning

For at opnå et overblik over garnmarkedet er der foretaget webbaseret søgning med søgeordet "strikkegarn" for at finde webbutikker i Danmark. En tilsvarende søgning på "buy knitting yarn online" blev foretaget for at finde webbutikker i det øvrige EU og uden for EU. Med hensyn til det danske marked søgtes ligeligt på garn, der bliver solgt i fysiske butikker, og garn der kun bliver solgt via en webbutik.

Ved web-søgningen, rettet mod 100 % rene produkter indenfor kategorierne uld, superwash uld og bomuld, kunne der iagttages følgende:

Det generelle billede er, at mærkevarer og dyre garntyper primært sælges i specialbutikker, mens partivarer, egne brands og "no-name"-garner er i overtal hos de rene webbutikker og mest udtalt hos udenlandske sites som Amazon, eBay, AliExpress og Wish.

Der er en tendens til, at det er de samme mærker, der sælges i specialbutikkerne og de dertil knyttede webbutikker, mens der ses en større diversitet hos de rene webbutikker, der udover egne brands også sælger importeret garn. Med hensyn til prisniveauet ligger specialbutikkerne generelt i den dyre ende, mens det er sværere at finde et meget dyrt garn hos webbutikkerne. Udbuddet af syntetiske garner og blandingsprodukter (bomuld/bambus, bomuld/mælkefibre, uld/bomuld, uld/silke osv.) er størst hos de webbutikker, der overvejende handler med garn fra asiatiske lande.

Informationer om og beskrivelse af garnerne er mest udførlig på specialbutikkernes websider og hos de danske webbutikker. De øvrige steder er der oftest kun oplysning om garntype og vægt og i enkelte tilfælde tillige oplysning om løbelængde og pindestørrelse.

2.4.3 Nyere garntyper.

Indenfor bomuldsgarn er der specielt to nyere typer, der går igen og oftest anprises som "superblødt" eller som "baby-soft". Det er begge blandingsprodukter bestående af traditionel bomuld iblandet fibre af bambus (bamboo cotton) eller mælkeprotein (milk cotton).

For alle disse garntyper må det formodes, at både fremstillings- og farvningsprocessen adskiller sig fra de traditionelle metoder, og at der derfor kan forekomme andre restkemikalier i disse produkter. Denne problematik er ikke dækket af nærværende projekt.

Der er også fundet garntyper relateret til miljø og genbrug og bæredygtigt design. Disse garner er ofte blandingsprodukter af naturfibre eller med indhold af genanvendt materiale.

Således produceres der garn af 100 % genanvendt bomuld fra jeans/cowboybukser, ligesom der findes garner produceret af genanvendte plastflasker (fra fx Peru og Indien), som består af 100 % polyester.

Især anvendelse af genbrugsmaterialer vurderes at kunne medføre restkoncentrationer af en række forskelligartede kemiske stoffer som en del af indholdet i genanvendelsesproduktet eller forureninger tilknyttet hertil. Anvendelse af sådanne kvaliteter vurderes mest sandsynligt at kunne være årsagen til fund af fx bisphenol A i tekstilprodukter, som angivet af Freire et al. (2019), hvor man fandt bisphenol A i sokker. Fundene var især knyttet til meget billigt indkøbte sokker produceret af bomuld iblandet syntetiske plastfibre, og forfatterne vurderede, at en sandsynlig årsag til dette indhold kunne være anvendelsen af genbrugsplast i produkterne.

2.4.4 Afgrænsning af udvælgelse og indkøb

Inden for dette projekts rammer blev der bestilt i alt 51 garnprøver, idet der blev hjemkøbt et vist overskud af produkter for at være sikker på at modtage tilstrækkeligt antal prøver til analyserne.

Et hjemkøb af et sådant antal prøver kan kun betragtes som en stikprøvemængde fra markedet, idet det ville kræve væsentligt større antal hjemkøb, såfremt man skulle opnå et mere repræsentativt udsnit af det globale garnmarked med hensyn til forskelligheder i typer garn, farver, kvaliteter etc. Dog tilstræbes der at opnå et så bredt et spektrum af forskelligheder ved at vælge forskellige kvaliteter af garntyperne, farver og prislag.

3. Analyser af strikkegarn

Med udgangspunkt i den viden der er opnået i kortlægningen, blev der udvalgt en række stoffer og stofgrupper til kvantitative bestemmelser (Tabel 2). For at få det bedste udgangspunkt for risikovurderingen blev der hovedsagelig gennemført migrationsanalyser for de udvalgte stoffer. Dette dog med udtagelsen af nonylphenol og nonylphenoethoxylater samt azofarvestoffer, hvor der udelukkende blev udført indholdsanalyser, idet der for disse stoffer er fastsat grænseværdier for indholdsmængden, og yderligere risikovurdering blev derfor ikke prioriteret.

Ud fra de 51 indkøbte garnprøver blev der udvalgt 45 til indholds- og migrationsanalyser, herunder 15 købt gennem danske web-sider, 17 købt gennem web-sider fra andre EU-lande (inklusive England og Norge) og 13 købt gennem web-sider udenfor EU. Indkøbene blev således opdelt efter web-sidernes tilhørsland og ikke efter garnets produktionsland, idet produktionslandet ofte ikke kunne identificeres på web-siden, men først når garnet var modtaget. Fordelingen var 13 prøver bomuldsgarn, 11 uldgarn af ikke superwash kvalitet og 21 superwash uldgarn. Der er desuden udvalgt variationer inden for stikprøven af produkter på markedet ved at inkludere garn af forskellig kvalitet (økologisk og ikke-økologisk), garn i forskellige farver og garn i en bred vifte af priser (fra 7 kr. per nøgle til 120 kr. per nøgle).

Alle analyser er udført som ægte dobbeltbestemmelser, og resultaterne vises som gennemsnit af de to værdier.

3.1 Kvantitative indholdsanalyser

3.1.1 Eksisterende grænseværdier for indholdsmængden

Som beskrevet i tabel 1, bliver nonylphenoethoxylater forbudt i tekstiler ved en koncentration lig med eller større end 0,01 vægt %. Dette forbud gælder fra d. 3. februar 2021 (REACH¹ Bilag XVII, indgang 46a²). Der er på nuværende tidspunkt ikke restriktioner for indhold af nonylphenol i slutproduktet, men det er forbudt at bruge både nonylphenol og nonylphenoethoxylater ved tekstilforarbejdning, hvis koncentrationen i opløsningen eller blandingen er lig med eller større end 0,1 vægt %.

Det er forbudt at importere, sælge eller anvende det blå azofarvestof (EF nr. 405-665-4), når det er bestemt til at farve tekstil- og lædervarer. Der er tilladt urenheder i opløsninger eller blandinger på 0,1 vægt %.

Nogle azofarvestoffer kan frigive kræftfremkaldende aromatiske aminer (også kaldet PAA'er). Der er derfor forbud mod at farve tekstil- og lædervarer med azofarvestoffer, der kan frigive en eller flere af de i REACH Bilag VIII, indgang 43³ nævnte 22 aromatiske aminer. Grænsen for det totale indehold af de 22 aromatiske aminer er 0,003 vægt %, svarende til 30 ppm (mg/kg) i

¹ Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH).

²Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006. Entry 46a Nonylphenol ethoxylates

³Appendix 8, Entry 43: Azocolourants — List of aromatic amines

de farvede dele af tekstil- eller lædervaren. Yderligere 8 aminer bliver reguleret fra d. 1. november 2020 (REACH Bilag XVII, indgang 72⁴) med grænseværdier for de enkelte stoffer mellem 30 og 50 ppm.

3.1.2 Analysemetoder

3.1.2.1 Nonylphenol og nonylphenoethoxylater

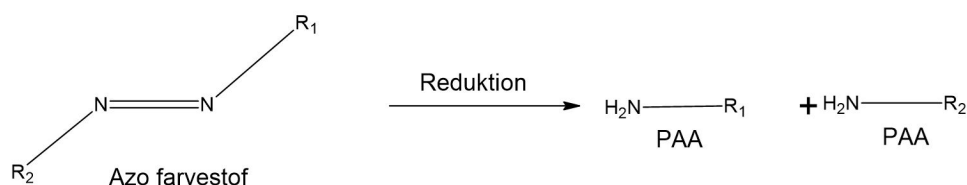
Indholdet af nonylphenoethoxylater (NPE) bestemmes, som beskrevet i standardmetoden ISO 18254-1:2016. Metoden dækker dog kun NPE-2 til NPE-16.

Prøverne blev ekstraheret i henhold til metoden og efterfølgende analyseret for NPE-2 til NPE-16 på LC-ESI-MS (Liquid Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry). For NP og NPE-1 blev prøverne analyseret på GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry). Indholdet af NPE-2 til NPE-16 blev kvantificeret ud fra IGEPAL® CO-630, som beskrevet i standardmetoden. NP og NPE-1 blev kvantificeret ud fra certificerede referenceopløsninger, og deuteriummærket NP blev anvendt som intern standard. For minimum hver 10. prøve blev der foretaget en analyse af en kontrolopløsning.

Detektionsgrænsen er 1 mg/kg for de enkelte kongenerer og den ekspanderede usikkerhed (beregnet fra RSD med dækningsfaktor 2) er 20 %.

3.1.2.2 Azofarvestoffer

Azofarvestoffer er farvestoffer, som indeholder en eller flere azogruppe(r). I denne gruppe er to nitrogenatomer bundet sammen via en dobbeltbinding. Princippet i analysemetoden består i at ekstrahere farvestoffet ud af tekstilet/garnet, efterfulgt af en kemisk reduktion af azofarvestoffet, der har været i prøven. Dette medfører, at den dobbeltbinding, der sidder mellem de to nitrogenatomer, bliver brudt, hvorefter azofarvestoffet omdannes til to aminer (Figur 1). Disse aminer, også kaldet primære aromatiske aminer (PAA'er), analyseres op imod EU's liste over 22 regulerede aromatiske aminer.



FIGUR 1. Strukturtegnning af reduktionen af Azofarvestof til PAA

Indholdet af de primære aminer blev bestemt efter DS/EN ISO 14362-1:2017. Garnet blev afvejet i et glas og tilsat 70°C varm citratbuffer. Efter 30 min ved 70°C blev farven reduceret med natrium dithionit ved 70°C. Den reagerede væske blev tilsat natriumhydroxid-opløsning (NaOH), rystet og oprenset med sorbent-materiale. De primære aromatiske aminer blev ekstraheret med tert-butylmethylether (MTBE) tilsat en deuteriummærket intern standard. Prøven blev analyseret på GC-MS i SIM-mode. Koncentrationen af aminerne blev beregnet ud fra standarder af hver amin og den interne standard.

Detektionsgrænsen for den enkelte amin er 0,2-1,5 mg/kg (ppm). Den ekspanderede usikkerhed ved analysen er 20 %.

⁴ Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006. Entry 72. The substances listed in Appendix 12, Entry 72 — restricted substances and maximum concentration limits by weight in homogeneous materials:

Analysen for farvestofferne og aminer angivet i REACH bilag 9 indgang 43 og bilag 12 indgang 72 blev gennemført jf. ISO 16373-2, Textiler – Farvestoffer – Del 2: Generel metode til bestemmelse af ekstraherbare kræftfremkaldende farvestoffer (metode med pyridin opløst i vand). Prøven blev afvejet og tilsat en blanding af pyridin og vand. Herefter blev prøven lukket og opvarmet til 100°C. Varmen blev holdt i 35 min, hvorefter prøven blev nedkølet ved stuetemperatur. Ekstraktet blev delt op i to dele, hvor den ene del blev analyseret for farvestofferne; Navy Blue 018112, Disperse Blue 1, Basic Red 9 og Basic Violet 3, på LC-MS ud fra metoden beskrevet i ISO 16373-2, Annex D, metodeeksempel 1. Detektionsgrænsen for den del af analysen er 5 mg/kg og usikkerheden er 20 %.

Den anden del blev analyseret for aminerne af saltene i REACH bilag 9 indgang 43 samt quinolin. Ekstraktet blev tilsat en opløsning af natriumhydroxid og diklormethan med intern standard i. Blandingen blev rystet, og diklormethan fasen blev analyseret på GC-MS. Detektionsgrænsen ligger mellem 1,5 og 2,6 mg/kg omregnet til aminosaltene. Usikkerheden er 20 %.

3.1.3 Resultater af indholdsanalyser

3.1.3.1 Nonylphenol og nonylphenoethoxylater

Koncentration af nonylphenol var under detektionsgrænsen på 1mg/kg i alle de undersøgte garnprøver.

Koncentrationen af summen nonylphenoethoxylater (NPE-1 til NPE-16) var over detektionsgrænsen på 1mg/kg i 6 garnprøver, svarede til 13 % af prøverne. Resultaterne for disse prøver vises i Tabel 3. Tre af de 6 garnprøver med detekterbar koncentration af NPE blev indkøbt fra lade udenfor EU. Den højeste koncentration blev målt i prøve 42, som var et hvidt, økologisk uldgarn købt i Rusland. Det var den eneste prøve, hvor koncentrationen lå over den kommende grænseværdi på 0,01 %.

TABEL 3. Koncentration af nonylphenoethoxylater i de undersøgte garn.

Prøve nr.	Beskrivelse	Koncentration i prøven, mg/kg
Prøver købt i Danmark		
7	Hvidt 100 % uldgarn; købt i DK; 11 kr. per nøgle	11
Prøver købt i EU		
25	Grønt klassisk superwash garn; købt i UK; 49 kr. per nøgle	4,8
40	Gult/hvidt bomuldsgarn; Oeko-Tex; købt i LV; 62 kr. per nøgle	41
Prøver købt udenfor EU		
42	Hvidt 100 % økologisk uldgarn; købt i RU; 20 kr. per nøgle	318 svarende til. 0,03 %
45	Mørkeblåt (navy) 100 % økologisk bomuldsgarn; købt i USA; 52 kr. per nøgle	62
49	Rødt garn; købt i Kina	51

3.1.3.2 Azofarvestoffer

Koncentration af de 22 regulerede aromatiske aminer var under detektionsgrænsen (0,2-1,5 mg/kg) i alle prøver med undtagelse af 4 garnprøver. I disse prøver var koncentrationen dog betydelig under grænseværdien på 30 mg/kg. I prøve 49 (rødt garn, købt fra Kina) blev o-toluidin (2-aminotoluen, CAS nr.: 95-53-4) fundet i en koncentration på 1,1 mg/kg. Indholdet af 4-chloroanilin (CAS nr.: 106-47-8) blev fundet i 3 sorte garnprøver: prøve 8 (sort uldgarn; købt i DK), prøve 12 (sort 100 % uldgarn – superwash; købt i DK) og prøve 18 (sort bomuldsgarn; købt fra UK) i koncentrationer på henholdsvis 1,5 mg/kg, 0,7 mg/kg og 2,2 mg/kg. Der er ikke

fundet detekterbare koncentrationer af denne amin i den fjerde undersøgte sorte garnprøve (prøve 24 – sort superwash uld; købt fra UK). 4-chloroanilin er blevet brugt i farvestofferne Acid Red 119:1, Pigment Red 184, Pigment Orange 44 (WHO, 2003), men ingen af de undersøgte røde garnprøver indeholdt 4-chloroanilin.

Der er ikke påvist koncentrationer over detektionsgrænsen af de 8 aminer, der bliver begrænset fra 1. november 2020 i henhold til REACH Bilag XVII, indgang 72.

3.2 Migrationsanalyser

3.2.1 Prøveforberedelse

Migrationstesten blev udført i kunstigt sved ud fra et vurderet realistisk worst-case scenarie. Der blev afvejet 1 g prøve i et prøveglas. Hver prøve blev afvejet to gange til ægte dobbeltbestemmelse. Afvejningen blev udført i stinkskab og med anvendelse af nitrill-engangshandsker for at undgå kontaminering, specielt i forhold til en efterfølgende siloxan analyse.

Til den afvejede prøve blev tilsat 25 ml kunstigt sved. Den kunstige sved blev fremstillet efter DS/EN ISO 105-E04, Textilier – Prøvning af farveægthed, Del E04: Farveægthed over for sved. Kunstig sved består af L-histidine monohydroklorid monohydrat, natriumklorid og natrium dihydrogen orthofosfat dihydrat, hvor Ph indstilles til 5,5 med en 0,1M NaOH-opløsning. Prøve/sved forholdet 1 til 25 er brugt, da tilsvarende migrationstest udføres i DS/EN 71-3:2019, Legetøj – Sikkerhedskrav – Del 3: Migration af særlige stoffer, hvor dette forhold er givet.

Migrationstesten blev udført i varmebad på 37°C i 2 timer, uden rystning, da dette blev vurderet til at skabe et for voldsomt og urealistisk scenarie. Efter 2 timer blev garnprøven fjernet fra prøveglasset. Migrationsvæsken blev efterfølgende analyseret for de udvalgte parametre, som beskrevet i det følgende afsnit.

3.2.2 Analysemetoder

3.2.2.1 Metaller

Koncentration af tungmetaller i migrationsvæsken blev bestemt ved at analysere dem direkte på ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry). Der blev analyseret for følgende metaller: bly (Pb), kviksølv (Hg), krom (Cr), kobolt (Co), nikkel (Ni), kobber (Cu), zink (Zn), vanadium (V), arsen (As), cadmium (Cd), tin (Sn), antimon (Sb). Detektionsgrænserne (mikrogram stof per gram garn) for de gennemførte migrationsanalyser er følgende: <0,05 µg/g for Co, As og Sn; 0,1 µg/g for V, Cr, Ni, Cd, Hg; 0,3 µg/g for Cu; 0,5 µg/g for Pb og Sb og 0,8 µg/g for Zn. Den ekspanderede usikkerhed på analysen er 20 % for det enkelte metal. Ved koncentrationer tæt på detektionsgrænsen kan den ekspanderede usikkerhed dog være op til 50 %.

Krom (VI): Ifølge analyseplanen analyseres de garnprøver, hvor total kromkoncentrationen i migrationsvæsken er over detektionsgrænsen yderligere for krom (VI). Da krom kun blev påvist i migrationsvæsken i 4 garnprøver med en koncentration svarende til detektionsgrænsen (0,1 µg/g garn), blev der ikke i første omgang analyseret for krom (VI) i migrationsprøverne. Ved farlighedsvurderingen for krom (VI) fandt man imidlertid, at selv disse lave koncentrationer sandsynligvis kunne være et problem, hvis indholdet i migrationsvæsken alene bestod af krom (VI). For nøjere at undersøge om krom i migrationsvæsken kan stamme fra indhold af krom (VI) i strikkegarnet, blev de 4 garnprøver analyseret for indhold af både total krom og krom (VI).

Indhold af total krom er bestemt efter intern metode DMA101. Garnet blev afvejet og ekstraheret i kongevand ved hjælp af mikrobølger. Ekstraktet blev derefter analyseret på ICP-MS, hvor

kromkoncentrationen bestemmes. Detektionsgrænsen er 0,5 ppm. Den ekspanderede usikkerhed på analysen er 20 %. Ved koncentrationer tæt på detektionsgrænsen kan den ekspanderede usikkerhed dog være op til 50 %.

Krom (VI) er bestemt efter intern metode DMA113. Garnet blev ekstraheret i en kogende base opløsning af natriumhydroxid og natriumcarbonat. Blandingen hvirvelmixes og sættes derefter i ultralydsbad. Blandingen filtreres og filtratet gøres surt med fortyndet svovlsyre og tilsættes derpå en acetone opløsning indeholdende diphenylcarbazide. Koncentrationen af krom (VI) bestemmes på spektrofotometer ved 540 nm. Detektionsgrænsen for krom (VI) er 3 ppm, og den ekspanderede usikkerhed på analysen er 30 %.

Organotinforbindelser: Svarende til krom (VI) analyserne, skulle der kun gennemføres analyser af organotinforbindelser i de prøver, hvor tinkoncentrationen var over detektionsgrænsen. Da dette ikke var tilfældet, er der ikke analyseret for organotin i migrationsprøverne.

3.2.2.2 Permethrin

Migrationsvæsken blev filtreret og analyseres på LC-ESI-MS i henhold til metoden beskrevet af Wang et al. (2003). Metoden er baseret på, at permethrin identificeres og kvantificeres ud fra moderionen ($MH^+ = 391,1$ m/z). Identifikationen bekræftes yderligere ud fra de to fragmenteringsprodukter, $[MH-Cl]^+$ og $[MH-2Cl]^+$ ved henholdsvis m/z 319 og 355.

Indholdet af permethrin blev kvantificeret ud fra en certificeret standardopløsning, og den interne standard blev anvendt til at korrigere for tab under prøveforberedelse og analyse. For minimum hver 10. prøve blev en kontrolopløsning analyseret.

Detektionsgrænsen ved migrationsanalysen er 1 µg/g garn og den ekspanderede usikkerhed er 20 %.

3.2.2.3 Formaldehyd

Formaldehyd bestemmes ud fra ISO 14184-1, Bestemmelse af formaldehyd – del 1: Fri og hydrolyseret formaldehyd (prøvning med vandig ekstraktion). Efter endt migrationstest blev der udtaget en delmængde af ekstraktet, som blev anbragt i et prøverør, hvor der blev tilsat acetylacetone reagens. Blandingen reagerede i 30 min ved 40°C, hvorefter koncentrationen blev bestemt ud fra absorptionsmåling ved 412 nm.

Hvis der var tvivl om absorptionen skyldtes formaldehyd eller en farve i garnet, blev der udført en dimedon konfirmeringstest på ekstraktet, hvor der blev tilsat en dimedon reagens til ekstraktet inden acetylacetone reagentet blev tilsat. På denne måde ville formaldehydsignalet forsvinde, og en falsk positiv ville blive opdaget.

Metoden dækker et måleområde fra 3,75 µg/g til 820 µg/g. Koncentrationer under 3,75 µg/g garn blev afrapporteret som ikke detekteret. Den ekspanderede usikkerhed er 25 %.

3.2.2.4 Bisphenol A

Analysen for bisphenol A er udført på 10 udvalgte bomuldsgarnprøver. Migrationsvæsken tilsættes D-16 BPA som intern standard, filtreres og analyseres efterfølgende på LC-ESI-MS i negativ mode. Koncentrationen kvantificeres ud fra en certificeret standardopløsning. LC-MS analysen er udført som beskrevet af Freire et al. (2019). For minimum hver 10. prøve analyseres en kontrolopløsning. Detektionsgrænsen er 1 µg/g garn og den ekspanderede usikkerhed er 20%.

3.2.2.5 Siloxaner

Analysen for D4, D5 og D6 siloxaner er lavet på 12 udvalgte superwash uldgarnprøver.

Analysen for siloxaner er udarbejdet i henhold til "Quantification of residual amounts of cyclic volatile methyl siloxanes in fully formulated personal care products, CES – Silicones Europe, issue date September 2018, revised January 2019", modificeret til migrationsvæske.

Til migrationsvæsken blev der tilsat cyclohexan med intern standard og en væske-væske ekstraktion blev udført. Den organiske cyclohexan fraktion blev efterfølgende tilsat N-trimethylsilyl trifluoracetamid (MSTFA), og blandingen fik lov at reagere i 30 min ved 80°C. Formålet med dette var:

1. at derivatisere silanol-endegrupper for at forhindre dannelse af cVMS (cyclic volatile methyl siloxaner);
2. at silylere reaktive stoffer, som var i stand til at danne cVMS;
3. at derivatisere co-ekstraherede stoffer, som kan interferere i den kromatografiske analyse.

Efter derivatisering blev cyclohexanfasen analyseret på GC-MS (selvom metoden forskriver GC-FID), for at opnå en bedre selektivitet.

Siloxanerne blev kvantificeret ved sammenligning med analytiske standarder af de enkelte stoffer. Detektionsgrænsen ved migrationsanalysen er estimeret til 0,02-0,03 µg/g garn, og den ekspanderede usikkerhed til 20 %.

3.2.3 Resultater af migrationsanalyser

3.2.3.1 Metaller

Koncentration af tungmetaller i migrationsvæsken for de undersøgte garn vises i Tabel 4.

TABEL 4. Koncentration af tungmetaller i migrationsvasken for de undersøgte garnprøver. "-" betyder at koncentrationen var under detektionsgrænsen.

Prøve nr.	Beskrivelse	Gennemsnit koncentration i migrationsvasken beregnet til µg/g garn											
		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb
Prøver købt i Danmark													
1	Mørkegrønt bomuldsgarn; købt i DK; 7 kr. per nøgle	-	0,1	-	-	0,3	1,4	0,02	-	-	0,9	-	-
2	Himmelblåt bomuldsgarn; købt i DK;	-	0,1	-	0,2	7,5	1,6	-	-	-	0,8	-	-
3	Bomuldsgarn i farven Fire Opal; købt i DK; 120 kr. per nøgle	-	-	-	0,1	-	2,6	-	-	-	0,7	-	-
5	Grønt bomuldsgarn; købt i DK; 15 kr. per nøgle	0,1	-	-	-	1,5	2,3	0,02	-	-	0,7	-	-
6	Økologisk rødt bomuldsgarn; købt i DK; 31 kr. per nøgle	-	-	-	0,2	0,6	3,8	-	-	-	0,6	-	-
7	Hvidt 100% uldgarn; købt i DK; 11 kr. per nøgle	0,1	-	-	-	-	2,8	0,02	-	-	0,6	-	-
8	Sort uldgarn; købt i DK; 110 kr. per nøgle	0,1	-	-	0,1	0,4	8,4	-	-	-	-	-	-
9	Gult merinouldgarn; Oeko-tex; købt i DK; 45 kr. per nøgle	-	-	-	0,1	0,4	11	0,02	-	-	0,5	-	-
10	100 % økologisk shetlands uld i støvet blå; købt i DK; 30 kr. per nøgle	-	0,1	-	-	0,4	3,0	-	-	-	-	-	-
11	Hvidt 100 % merinould superwash; købt i DK; 34 kr. per nøgle	0,2	-	-	0,1	0,4	13	-	-	-	-	-	-
12	Sort 100 % uldgarn – superwash; købt i DK; 19 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,6	16	-	-	-	-	-	-
13	Gult uldgarn superwash; købt i DK; 32 kr. per nøgle	-	-	0,6	0,1	0,5	11	0,02	-	-	-	-	-
14	Armygrønt 100 % uld superwash garn; købt i DK; 20 kr. per nøgle	0,1	-	0,1	0,1	0,7	2,6	0,02	-	-	-	-	-
15	Mørkeblåt ekstra fint superwash merinould; købt i DK; 25 kr. per nøgle	-	-	-	0,1	0,3	14	-	-	-	-	-	-
16	Mørkeblåt 100 % uld superwaah; købt i DK; 30 kr. per nøgle	0,2	-	-	0,1	0,4	11	-	-	-	-	-	-
Prøver købt fra EU													
17	Blåt (40) bomuldsgarn Oeko-tex; købt fra NL; 19 kr. per nøgle	-	-	-	0,1	0,3	4,7	-	-	-	-	-	-
18	Sort bomuldsgarn; købt fra UK; 20 kr. per nøgle	-	-	-	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-
20	70 % bomuld og 30 % polyacryl støvet blå garn; købt fra DE; 30 kr. per nøgle	-	-	-	0,1	3,1	1,8	-	-	-	-	-	-

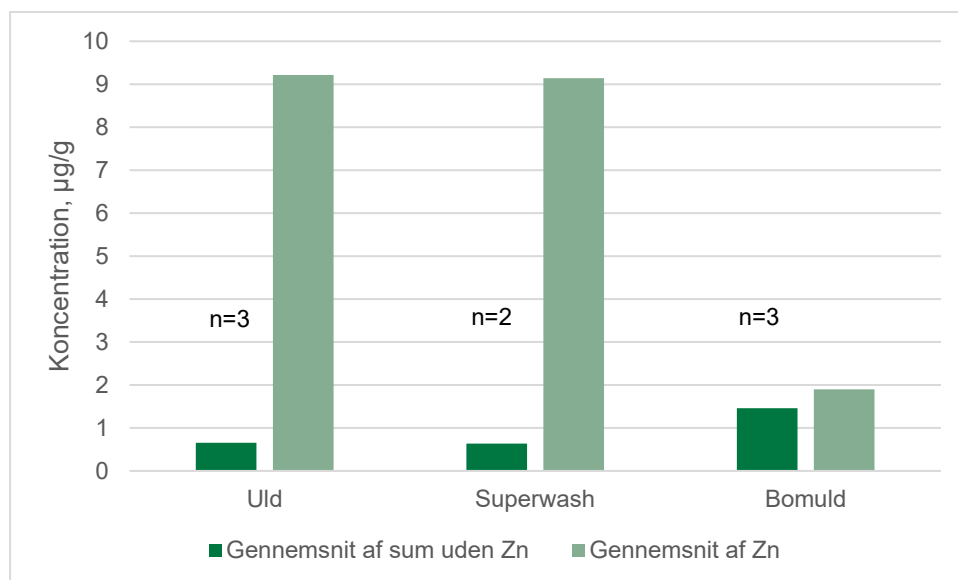
Prøve nr.	Beskrivelse	Gennemsnit koncentration i migrationsvasken beregnet til µg/g garn											
		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb
21	Hvidt merino superwash uld; købt fra NL; 37 kr. per nøgle	-	-	-	-	-	1,2	-	-	-	-	-	-
22	Gult 100 % norsk uld; købt fra NO; 32 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,4	17	-	-	-	-	-	-
23	Rødt superwash uld; købt fra SE; 27 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,3	4,5	-	-	-	-	-	-
24	Sort superwash uld; købt fra UK; 25 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,4	3,7	-	-	-	-	-	-
25	Grønt klassisk superwash garn; købt fra UK; 49 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,5	14	-	-	-	-	-	-
26	Gult 100 % merino superwash uld; købt fra SE; 32 kr. per nøgle	-	0,1	0,1	-	0,5	1,0	-	-	-	-	-	-
31	Rødt 100 % alpaka (superfine) uldgarn; Oeko-Tex; købt fra DE; 38 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,8	3,7	0,03	-	-	-	-	-
34	Blåt superwash uld; købt fra UK; 37 kr. per nøgle	-	-	-	0,1	0,5	10	-	-	-	-	-	-
35	55 % Polyacryl og 45 % bomuld grønt garn; købt fra DE; 10 kr. per nøgle	-	-	-	0,1	1,0	2,2	-	-	-	-	-	-
36	Regnbue farvet superwash uld garn; købt fra DE; 45 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,5	13	-	-	-	-	-	-
37	Grønt (Myrtle) 100 % pure new British uld; købt fra UK; 57 kr. per nøgle	-	-	0,3	-	1,3	20	-	-	-	-	-	-
39	Rødt 100 % uld; Oeko-tex; købt fra LV; 22 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,3	12	-	-	-	-	-	-
40	Gul/hvid (7414) bomuldsgarn; Oeko-Tex; købt fra LV; 62 kr. per nøgle	0,2	-	-	0,1	-	2,3	0,1	-	-	-	-	-
43	Gult superwash uld; købt fra UK; 37 kr. per nøgle	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-
Prøver købt uden for EU													
29	Hvidt merceriseret bomuldsgarn; købt fra USA; 43 kr. per nøgle	-	-	-	0,1	-	0,8	-	-	-	-	-	-
30	Rødt ekstra fin superwash merino uldgarn; købt fra USA; 91 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,3	15	-	-	-	-	-	-
32	Gult naturligt soft superwash uld; købt fra USA; 26 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,4	13	-	-	-	-	-	-
33	Blåt (ultra marine) ekstra fint uld superwash; købt fra USA; 33 kr. per nøgle	-	-	-	-	3,3	4,5	-	-	-	-	-	-

Prøve nr.	Beskrivelse	Gennemsnit koncentration i migrationsvasken beregnet til µg/g garn											
		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb
38	Lyseblå (blue fog) 100% pure new wool; købt fra USA; 52 kr. per nøgle	-	-	-	-	0,5	9,0	-	-	-	-	-	-
42	Hvidt 100 % økologisk uldgarn; købt fra RU; 20 kr. per nøgle	0,1	-	-	-	-	8,8	-	-	-	0,8	-	-
45	Mørkeblåt (navy) 100 % økologisk bomuldsgarn; købt fra USA; 52 kr. per nøgle	0,1	-	-	-	-	-	0,02	-	-	0,6	-	-
46	Hvidt 100 % superwash merinould; købt fra USA; 68 kr. per nøgle	0,1	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-
47	Grønt (jade) 100 % extrafine superwash merinould; købt fra USA; 59 kr. per nøgle	0,1	-	-	0,1	-	6,8	-	-	-	-	-	-
48	Rødt bomuldsgarn, købt fra USA	0,2	-	-	0,5	-	-	0,03	-	-	-	-	-
49	Rødt garn; købt fra Kina	0,2	-	-	-	-	6,2	0,02	-	-	-	-	-
50	Grønt (06) 100 % superwash extrafine merinould; købt fra USA;	0,1	-	-	-	-	10	0,02	-	-	0,5	-	-
51	Rødt (11) 100 % superwash extrafine merinould; købt fra USA;	0,1	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-

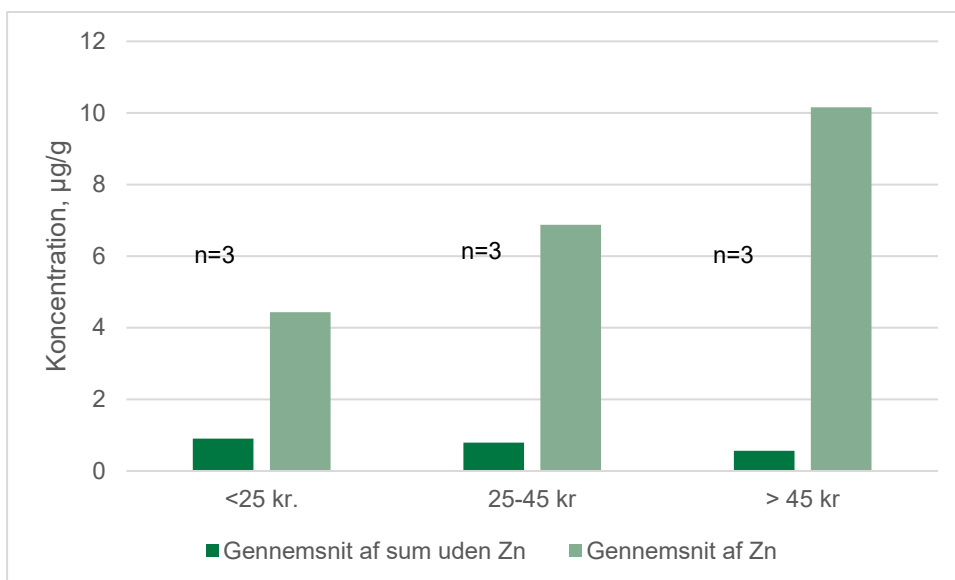
Kobber og zink blev fundet i migrationsvasken fra henholdsvis 30 og 40 garnprøver, svarende til 67 % og 89 % af prøverne. Koncentration af kobber (Cu) lå mellem 0,3 µg/g garn (detektionsgrænsen) og 7,5 µg/g garn. Den højeste koncentration blev målt i migrationsvasken fra prøve 2 - himmelblå bomuldsgarn, købt i Danmark. Koncentrationen af zink (Zn) lå mellem 0,8 µg/g garn (detektionsgrænsen) og 20 µg/g garn. Den højeste koncentration er målt i prøve 37 - grønt uldgarn, købt fra UK. Kobolt (Co) blev fundet i 4 prøver med højeste koncentration på 0,6 µg/g garn. Antimon (Sb) blev målt i migrationsvæsken fra 11 prøver i koncentrationer mellem 0,5 µg/g garn (svarende til detektionsgrænsen) til 0,9 µg/g garn. Bly (Pb), cadmium (Cd), tin (Sn) og kviksølv (Hg) blev ikke fundet over detektionsgrænsen i migrationsvæsken for nogen af de undersøgte garnprøver. Vanadium (V), krom (Cr), nikkel (Ni) og arsen (As) blev fundet i migrationsvæsken i 4 garnprøver, dog var koncentrationerne lave, lig med eller tæt på detektionsgrænsen for de enkelte tungmetaller.

Supplerende indholdsanalyser for totalchrom og krom (VI), der blev udført på de 4 garnprøver, hvor krom blev fundet i migrationsvæsken, viste totalchrom indhold under 1 ppm for prøve 1- Mørkegrønt bomuldsgarn (0,8 ppm) og prøve 2- Himmelblåt bomuldsgarn (0,7 ppm), mens koncentrationen i prøve 10-100 % økologisk shetlands uld i støvet blå og prøve 26- Gult 100 % merino superwash uld var højere, henholdsvis 42 ppm og 8,8 ppm. Der er ikke fundet indhold af krom (VI) over detektionsgrænsen (3 ppm) i nogle af de undersøgte prøver.

Uld og superwash uldgarn udskilte højere koncentrationer af zink (Zn) til migrationsvæsken end bomuldsgarn. For summen af de resterende tungmetaller var tendensen omvendt, dog mindre tydelig (Figur 2). Der kan desuden observeres en tendens til øget zinkkoncentration i relation til en stigende garnpris (Figur 3).



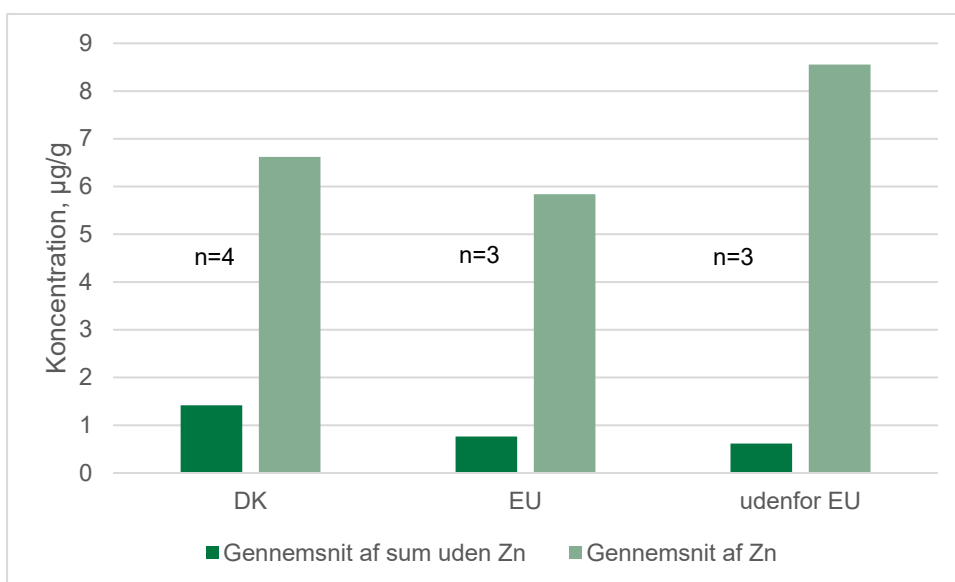
FIGUR 2. Metalindhold i garnvarianterne fordelt på hhv. uld, superwash og bomuld. Gennemsnit koncentration (i µg/g garn) af zink (lysegrøn søjle) og gennemsnit koncentration for summen af de resterende undersøgte metaller (mørkegrøn søjle) grupperet efter garn type. Median antal af tungmetaller over detektionsgrænsen (n) i hver gruppe vises som tal.



FIGUR 3. Metalindhold i forhold til prisniveau

Gennemsnit koncentration (i µg/g garn) af zink (lysegrøn søjle) og gennemsnit koncentration for summen af de resterende undersøgte metaller (mørkegrøn søjle) grupperet efter indkøbspris. Median antal af tungmetaller over detektionsgrænsen (n) i hver gruppe vises som tal.

Den gennemsnitlige koncentration af zink i migrationsvæsken var lidt højere i prøver købt udenfor EU, mens gennemsnitkoncentration for summen af de andre undersøgte tungmetaller var lidt højere i migrationsvæsken fra de danske prøver. I de danske prøver findes også i gennemsnit flere tungmetaller end i de andre prøver (Figur 4). Indkøbslandets betydning for koncentrationen af tungmetaller i migrationsvæsken og antallet af metaller målt over detektionsgrænsen var dog forsvindende lille, usikkerheden taget i betragtning.



FIGUR 4. Metalindhold fordelt baseret på indkøb fra hhv. DK, EU og udenfor EU

Gennemsnit koncentration (i µg/g garn) af zink (lysegrøn søjle) og gennemsnit koncentration for summen af de resterende undersøgte metaller (mørkegrøn søjle) grupperet efter indkøbsland. Median antal af tungmetaller over detektionsgrænsen (n) i hver gruppe vises som tal.

3.2.3.2 Permethrin

Der er ikke fundet permethrin over detektionsgrænsen i migrationsvæsken i de undersøgte garnprøver.

3.2.3.3 Formaldehyd

Der er målt formaldehyd over detektionsgrænsen i migrationsvæsken for 10 ud af 45 garnprøver, svarende til 22 % af prøverne. Analyseresultater for disse prøver er vist i Tabel 5. Der vises et gennemsnit af resultatet for to analyser (dobbelbestemmelse), som er udført for hvert produkt.

Koncentration af formaldehyd i migrationsvæsken for de undersøgte garnprøver varierer fra lige over detektionsgrænsen (3,7 µg/g garn) til 21 µg/g garn. Migration af formaldehyd blev kun fundet for uldgarn, herunder både superwash (4 prøver) og ikke superwash (6 prøver). Den højeste koncentration blev målt i prøve 42, som var økologisk uldgarn købt fra Rusland.

TABEL 5. Analyseresultater for formaldehyd i migrationsvæsken.

Prøve nr.	Beskrivelse	Koncentration i migrationsvæsken beregnet til µg/g garn
Prøver købt i Danmark		
9	Gult (46129) merino uldgarn; Øko-tex, købt i Danmark; 45 kr. per nøgle	6,9
10	100 % økologisk shetlands uld i støvet blå; købt i Danmark; 30 kr. per nøgle	4,4
13	Gult uldgarn superwash; købt i DK; 32 kr. per nøgle	6,6
14	Armygrønt 100 % uld superwash garn; købt i Danmark; 20 kr. per nøgle	11,3
Prøver købt i EU		
22	Gult 100 % norsk uld; købt i Norge, ca. 32 kr. per nøgle	4,9
25	Grønt klassisk superwash uldgarn; købt i UK; ca. 50 kr. per nøgle	5,2
31	Rødt 100 % alpaka (superfine) uldgarn; Oeko-Tex; købt i DE; 38 kr. per nøgle	3,9
37	Grønt (Myrtle) 100 % pure new British uld; købt i UK; ca. 58 kr. per nøgle	10,7
43	Gult superwash uld; købt i UK; 37 kr. per nøgle	5,3
Prøver købt udenfor EU		
42	Hvidt 100 % økologisk uldgarn; købt i RU; 20 kr. per nøgle	21,5

3.2.3.4 Bisphenol A

Migration af bisphenol A fra garn blev undersøgt i et udvalg af 10 bolmuldsprøver, herunder 3 købt i Danmark (prøver nr.: 1, 3, 6), 4 købt i EU (prøver nr.: 17, 18, 27, 40) og 3 købt udenfor EU (prøver nr. 29, 45, 48). Der er ikke fundet bisphenol A over detektionsgrænsen i migrationsvæsken i de undersøgte garnprøver.

3.2.3.5 Siloxaner

Migration af D4, D5 og D6 siloxaner blev undersøgt i et udvalg af 12 superwash uldgarnsprøver. Udvalget inkluderer 4 prøver købt i Danmark (prøver nr.: 11, 13, 15 og 16), 4 prøver købt i andre EU-lande (prøver nr.: 21, 23, 24 og 26) og 4 prøver købt udenfor EU (prøver nr. 30, 32, 33 og 47). Der er ikke fundet D4, D5 eller D6 siloxaner over detektionsgrænsen i migrationsvæsken i de undersøgte garnprøver.

3.3 Sammenfatning af resultater

Der er blevet undersøgt 45 garnprøver:

- 21 superwash uldgarnsprøver
- 11 uldgarnsprøver (ikke superwash)
- 13 bomuldsgarnsprøver.

Ingen af garnprøverne indeholdt nonylphenol over detektionsgrænsen. Nonylphenoethoxylater blev fundet over detektionsgrænsen i 6 garnprøver, hvoraf en prøve lå over den kommende grænseværdi på 100 mg/kg. Det resterende 5 garnprøver lå betydelig under grænseværdien, med højeste koncentration på 62 mg/kg.

I 4 garnprøver blev der påvist indhold af de regulerede aromatiske aminer. De målte koncentrationer lå betydelig under grænseværdien.

Ved migrationsanalyser blev der målt mindre koncentrationer af tungmetaller, og i nogle prøver er der fundet formaldehyd. Hverken permethrin, bisphenol A eller cykliske siloxaner er fundet over detektionsgrænsen i migrationsvæsken.

Zink og kobber var de to metaller, der blev fundet i både det største antal prøver (henholdsvis 89 % og 67 %) og i de højeste koncentrationer. Den højeste koncentration i migrationsvæsken var 20 µg/g garn for zink og 7,5 µg/g garn for kobber. Der var tendens for højere zink koncentration i migrationsvæsken fra uldgarn (både af superwash og ikke superwash kvalitet) end fra bomuldsgarn. Der var desuden tendens til stigende koncentration i migrationsvæsken med stigende pris per garnnøgle. Koncentrationen og hyppigheden af de andre tungmetaller i migrationsvæsken var betydelig lavere. Bly, cadmium, tin og kviksølv blev ikke fundet, og krom blev kun fundet i 4 prøver i koncentrationer i migrationsvæsken svarende til detektionsgrænsen. Der blev derfor ikke analyseret for krom (VI) og organotinforbindelser i migrationsprøverne, idet disse analyser kun skulle gennemføres, hvis krom total og tin blev detekteret over detektionsgrænsen.

Formaldehyd blev fundet i migrationsvæsken fra 10 uldgarn ved koncentrationer fra 3,9 µg/g garn til 21,5 µg/g garn. Ingen af bomuldsgarnerne udløste formaldehyd til migrationsvæsken.

4. Risikovurdering for forbrugere

4.1 Farlighedsvurdering

Ud fra de analytisk kemiske fund blev det besluttet at foretage farlighedsvurdering af følgende stoffer:

- Formaldehyd (målte niveauer 3,9 – 21,5 µg/g garn)
- Kobber (målte niveauer 0,3 – 7,5 µg/g garn)
- Zink (målte niveauer 0,8 – 20 µg/g garn)
- Kobolt (målte niveauer 0,1 – 0,6 µg/g garn)
- Nikkel (målte niveauer 0,1 – 0,5 µg/g garn)
- Krom (målt niveau 0,1 µg/g garn)

Selvom de 3 sidstnævnte metaller kun er fundet i meget lave koncentrationer, medtages de alligevel, da kobolt, krom (og især Cr (VI)) og nikkel er kraftigt hudsensibiliserende stoffer.

Nedenfor gives et samlet overblik vedrørende fareklassificeringen for sundhed for ovenstående stoffer. For metallerne er det valgt at angive klassificeringen for letopløselige salte, idet metallerne er fundet som opløselige metalioner i migrationsvæsken.

TABEL 6. Fareklassificering af udvalgte stoffer til farevurdering

Stof/ CAS nr.	Klassificering jf. EU 1272/2008
Formaldehyd 50-00-0	Acute Tox 3 H301; H311; H331 Skin. Corr. 1B H314 Skin Sens 1 H317 (C ≥ 0,2%) Muta. 2 H341 Carc. 1B H350
Kobber Kobbersulfat 7758-98-7	Acute Tox. 4 H302 Skin Irrit. 2 H315 Eye Irrit. 2 H319
Zink Zinksulfat 7446-19-7	Acute Tox. 4 H302 Eye Dam. 1 H318
Kobolt koboltsulfat 10124-43-3	Acute Tox. 4 H302 Skin Sens 1 H317 Resp. Sens. 1 H334 Muta. 2 H341 Carc. 1B H350i Repr. 1B H360F
Krom (VI) Kromtrioxid 1333-82-0	Acute Tox 3 H301, H311 Acute Tox 2 H330 Skin Corr. 1A Skin Sens 1 H317 Resp. sens.1 H334 Muta. 1B H340 Carc 1A H350

Stof/ CAS nr.	Klassificering jf. EU 1272/2008
	STOT RE 1 H372 Repr. 2 H361f
Krom (III) Kromtriklorid* 10025-73-7	Acute Tox. 4 H302 Skin Sens 1 H317
Nikkel Nikkelsulfat 7786-81-4	Acute Tox. 4 H302, H332 Skin Irrit. 2 H315 Skin Sens 1 H317 Resp. Sens. 1 H334 Muta. 2 H341 STOT RE 1 H372 Carc. 1A H350i Repr. 1B H360D

*Klassificering fra REACH-registreringen. Ingen harmoniseret klassificering.

For formaldehyd bemærkes, at stoffet selv ved lave koncentrationer er klassificeret som hudsensibiliserende (ved koncentrationer $\geq 0,2\%$), samt at stoffet er klassificeret for kræftfremkaldende og mutagene effekter. Derudover er stoffet klassificeret for akuttoksiske og ætsende egenskaber.

For kobber og zink ses, at de er klassificeret for akut oral toksicitet og for hudirriterende og øjenirriterende egenskaber. Stofferne er ikke hudsensibiliserende som de øvrige stoffer i tabellen.

For de øvrige metaller bemærkes, at de alle har en meget omfattende sundhedsklassificering, idet de alle er klassificeret for hud- og luftvejssensibiliserende effekter som kræftfremkaldende og reproduktionstoksiske samt for mutagene egenskaber, dvs. en lang række kritiske effekter.

I det efterfølgende foretages en farevurdering af de udpegede stoffer. Data indhentes primært fra allerede udførte ekspertvurderinger af stofferne (fx fra EU's videnskabelige komiteer og ekspertgrupper eller fra WHO's ekspertgrupper). Disse data suppleres med evt. nyere relevante data opnået ved web-baseret søgning samt fra REACH-registreringsdossier for stofferne.

I farlighedsvurderingerne fokuseres på skadelige effekter i forbindelse med hudkontakt og i forbindelse med oralt indtag (spædbørn der sutter på dele af striktrøje), da dette anses for de relevante eksponeringsveje i forbindelse med eksponering fra strikkegarn. Mulighed for indånding af stoffer i garnet vurderes mindre sandsynlig, men ved indhold af særligt flygtige stoffer vil dette indgå i vurderingen baseret på de konkrete fund.

På baggrund af de indsamlede data udpeges de mest kritiske effekter af stoffet og N(L)OAEL-værdier for disse effekter. I de tilfælde hvor ekspertvurderingerne endvidere har udledt et tolerabelt eksponeringsniveau (svarende til DNEL-værdier, Derived No Effect Level) i REACH-reguleringen), angives disse. Såfremt disse tolerable eksponeringsniveauer ikke er angivet, foretages udledningen af DNEL-værdier i overensstemmelse med retningslinjerne angivet i REACH-guideline dokumentet R8, (ECHA 2012).

Det skal bemærkes, at der for fx hudsensibiliserende stoffer og genotoksiske kræftfremkaldende stoffer sjældent foreligger data, så der kan fastsættes et sikkert eksponeringsniveau helt uden risiko for de skadelige effekter. I stedet for en DNEL-værdi kan man basere risikovurderingen på fastsættelse af en DMEL-værdi (Derived Minimal Effect Level), dvs. et niveau med et meget lavt effektniveau.

For hudsensibiliserende stoffer kan udgangspunktet for en DMEL være en ED10 -værdi, som svarer til den koncentration af det hudsensibiliserende stof, der i hudprovokationstest udløser allergiske reaktion hos 10 % af testpersoner, der vides at være allergiske over for stoffet. En sådan koncentration vil sædvanligvis ligge væsentligt under den koncentration, der kan inducere allergien, men ved at anvende denne ED10-værdi i risikovurderingen, opnår man udover at reducere risikoen for at få allergi også at tage hensyn til allerede sensibiliserede personer.

For kræftfremkaldende stoffer uden nogen nedre tærskelværdi kan der ud fra dosis-respons-sammenhængen ved kræftfremkaldende eksponeringsniveauer, beregnes risiko for den kræftfremkaldende effekt ved meget lave eksponeringsniveauer. Ofte anvendes eksponeringsniveauer svarende til en 10^{-5} eller 10^{-6} livstidsrisiko for udvikling af kræft som en tolerabel DMEL-værdi.

Afslutningsvis i farlighedsvurderingen for det enkelte stof konkluderes mht. valg/beregning af relevante D(M)NEL- værdier til videre brug ved risikovurdering i dette projekt.

4.1.1 Formaldehyd

Som udgangspunkt for farlighedsvurdering af formaldehyd er anvendt følgende referencer:

- EFSA (2006). Use of formaldehyde as a preservative during the manufacture and preparation of food additives. Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavorings, processing aids and materials in contact with food (AFC). The EFSA Journal (2006) 415, 1-10
- Miljøstyrelsen (2014c). Survey of Formaldehyde. Part of the LOUS review Environmental project No 1618, 2014. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/11/978-87-93283-23-7.pdf>
- SCCS (2014). Opinion on the safety of the use of formaldehyde in nail hardeners. SCCS/1538/14, Revision of 16 December 2014.
- WHO (2005). Formaldehyde in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/05.08/48

Hudkontakt

Formaldehyds allergifremkaldende effekt anses for den mest kritiske effekt ved hudkontakt, og det vurderes at ca. 0,5 % af befolkningen i Europa udviser allergiske reaktioner ved hudkontakt med formaldehyd.

Formaldehyd er fundet hudsensibiliserende i en række dyreeksperimentelle forsøg bl.a. i LLNA-test i mus, hvor der er fundet positivt respons (svarende til en EC3-værdi) ved en eksponering med 0,29 % formaldehydopløsning.

Hos mennesker har man observeret hudsensibilisering i forbindelse med udsættelse for 1 % formaldehyd, mens allerede sensibiliserede personer kan reagere ved eksponering for 0,003 % formaldehyd i vandig opløsning og for 0,006 % i produkter, der indeholder formaldehyd. (SCCS 2008).

ECHA (2020) angiver ud fra provokationsforsøg med allergikere, at en eksponering på 20,1 µg per cm² medfører allergisk reaktion hos de 10 % mest følsomme formaldehydallergikere.

Oral eksponering

Der er ikke rapporteret om systemisk absorption af formaldehyd, da formaldehyd ved eksponering hurtigt reagerer med slimhindernes overflade og dermed ikke længere er tilgængelig for systemisk optag (Miljøstyrelsen 2014c).

Ud fra dyreeksperimentelle data fastsatte WHO (2004) og EFSA (2006) en NOAEL-værdi på 15 mg/kg lgv/dag baseret på et langtidsforsøg i rotter, idet højere eksponeringsniveauer medførte effekter i maveslimhinden. Ud fra dette fastsatte WHO (2004) og EFSA (2006) under anvendelse af en usikkerhedsfaktor på 100 en TDI-værdi på 0,15 mg/kg lgv/dag.

Øvrige data

SCCS (2014) vurderer endvidere formaldehyds luftvejsirriterende og kræftfremkaldende effekter som kritiske effekter ved indånding. Formaldehyd er påvist kræftfremkaldende ved indånding, når eksponeringen overstiger en vis tærskelværdi, og for mennesker anses 100 µg/m³ som et tolerabelt eksponeringsniveau uden risiko mht. kræftfremkaldende effekt og irritation af øjne og luftveje.

Disse data vurderes dog ikke relevante for denne risikovurdering, da afdampningen fra garn dels ikke er målt, og dels må anses at være negligerbar på grund af de meget lave målte koncentrationer i garnet. Erfaringsmæssigt vil afdampning fra bygningsmaterialer med så lavt indhold af formaldehyd ikke medføre en koncentration på 100 µg/m³ i et rum selv med store overflader involveret.

Konklusion.

Som udgangspunkt for videre risikovurdering anvendes følgende tolerable eksponeringsniveauer (DNEL-værdier).

DN(M)EL for hudkontakt, formaldehydallergikere:

DMEL, hudkontakt, symptomer hos allergikere = 20 µg per cm² (ECHA 2020)*

DMEL, hudkontakt, symptomer hos allergikere = 0,003 %** (SCCS 2014)*

*DMEL-termen anvendes i stedet for DNEL-termen, da værdien refererer til et effektniveau (Derived Minimal Effect Level) svarende til reaktion hos de 10 % mest følsomme formaldehydallergikere i et provokationsforsøg).

** ved påføring af et 1 mm lag af en 0,003 % formaldehydopløsning på huden ville dette svare til en eksponering på 30 µg per cm² hud.

DNEL, hudkontakt systemiske effekter:

Der kan ikke beregnes DNEL for hudkontakt mht. systemiske effekter, da formaldehyd ikke optages systemisk gennem huden.

DNEL oral eksponering:

DNEL, oralt = 0,15 mg/kg lgv/dag (mht. effekter i maveslimhinden)

4.1.2 Kobber

Som udgangspunkt for farlighedsvurdering af kobber er anvendt følgende referencer:

- EFSA (2018). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance copper compounds copper(I), copper(II) variants namely copper hydroxide, copper oxychloride, tribasic copper sulfate, copper(I) oxide, Bordeaux mixture. EFSA Journal 2018;16(1):5152, 1- 25.

- EFSA (2008). Conclusion on pesticide peer review. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Copper (I), copper (II) variants namely copper hydroxide, copper oxychloride, tribasic copper sulfate, copper (I) oxide, Bordeaux mixture. EFSA Scientific Report (2008) 187, 1-101
- REACH-registreringsdossier for kobbersulfat (ECHA, Copper sulphate 2020).

Hudkontakt

Vandopløseligt kobbersulfat i en koncentration på 42 % har vist moderat hudirriterende effekt i forsøg med kaniner. Fire timers eksponering medførte reversibel rødmen, men uden at medføre ødem (REACH-registrering).

I en test for hudsensibilisering med kaniner (GPMT-test) udviste kobbersulfat ikke hudsensibiliserende effekt (REACH-registrering).

EFSA (2008) fandt, at der ikke forelå egnede eksperimentelle data til vurdering af den dermale absorption af kobberioner, og anvendte en dermal absorption på 10 % som et konservativt estimat til risikovurdering.

Oral eksponering

EFSA (2008) angiver, at kobber er et essentielt mineral for den menneskelige organisme og at den naturlige daglige indtagelse af kobber gennem fødevarer i Europa ligger i intervallet 1-2 mg/dag.

Ved oral dosering er den laveste NOAEL-værdi på 15 mg Cu/kg lgv/dag fundet i et reproduktionsforsøg med rotter, hvor højere dosisniveauer medførte reduceret miltvægt hos både forældregenerationen og afkommet. Det foretrukne udgangspunkt for beregning af et tolerabelt eksponeringsniveau var imidlertid en NOAEL-værdi på 15 mg Cu/kg lgv/dag fra et 1-års hundeforsøg, og herudfra blev der beregnet et tolerabelt eksponeringsniveau på 0,15 mg/kg lgv/dag ved anvendelse af en sikkerhedsfaktor på 100 (EFSA 2008).

Endvidere fandt EFSA, at humane data med en høj kobberindtagelse på op til 10-12 mg dagligt (svarende til 0,2 mg/kg lgv/dag) var uden skadelige effekter, så de humane data understøttede således et øvre tolerabelt eksponeringsniveau på 0,15 mg Cu/kg lgv/dag.

EFSA (2008) fandt, at der absorberes ca. 50 % kobber ved oral indtagelse, og beregnede dermed et tolerabelt systemisk eksponeringsniveau på 0,072 mg/kg lgv/dag.

Øvrige data

EFSA (2008) fandt det ikke muligt ud fra de tilgængelige *in vitro* og *in vivo* studier at konkludere, hvorvidt kobber kan anses som genotoksisk. Derimod vurderede man ikke, at kobber besidder kræftfremkaldende egenskaber ud fra langtidsundersøgelser med rotter.

Konklusion

Som udgangspunkt for videre risikovurdering anvendes følgende tolerable eksponeringsniveauer (DNEL-værdier).

DNEL for hudkontakt:

DNEL, hudkontakt (irritation) = LOAEL / AF1 x AF2 x AF3

DNEL, hudkontakt (irritation) = 42 % / 1 x 10 x 3

DNEL, hudkontakt (irritation) = 1,4 %

hvor

AF1 sættes til 1 for lokale irritationseffekter, da human hud ikke anses for mere følsom overfor irritation end huden fra forsøgsdyr (ECHA 2012)

AF2 sættes til 10 for forskelle i personers følsomhed

AF 3 sættes til 3 for at ekstrapolere fra effektniveau til ikke-skadeligt niveau

DNEL, for hudkontakt, systemiske effekter:

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = NOAEL syst. / abs. dermal

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = 0,072 mg/kg lgv/dag / 0,1

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = 0,72 mg/kg lgv/dag

DNEL for oral eksponering:

DNEL, oral (syst. toks.) = 0,15 mg/kg lgv/dag

4.1.3 Zink

Som udgangspunkt for farlighedsvurdering af zink er anvendt følgende referencer:

- EFSA (2014a). Scientific Opinion on Dietary Reference Values for zinc. EFSA Journal 2014;12(10):3844, 76 pp.
- SCCS (2017). Opinion on water-soluble zinc salts used in oral hygiene products²⁰ - Submission I. Scientific Committee on Consumer Safety. SCCS/1586/17

Hudkontakt

Vandopløselige zinkforbindelser er stærkt hudirriterende. I forsøgsdyr er hudirriterende effekt set med 1 % vandige zinkopløsninger (SCCS 2017)

Oralt

EFSA (2014a) anfører, at zink er et essentielt mineral for organismen, og et dagligt behov for indtagelse af zink ligger i intervallet 6,2- 12,7 mg/dag for voksne.

Kroppen regulerer optagelsen af zink alt efter organismens behov. Hos personer med normal zinkstatus varierer den orale absorption af zink mellem 20 og 30 %, mens den hos personer med høj henholdsvis lav zinkstatus kan variere fra 8 til 80 % (SCCS 2017).

Kronisk høj zinkindtagelse kan hos mennesker medføre neurologiske skader som følge af kobbermangel, idet zink hæmmer organismens optagelse af kobber. For at imødegå dette har man i EU fastsat en tolerabel øvre zinkindtagelse på 25 mg/dag (svarende til 0,4 mg/kg lgv/dag) baseret på et NOAEL på 50 mg/dag fra humane data og under anvendelse af en usikkerhedsfaktor på 2 (EFSA 2014a).

Øvrige data

SCCS (2017) vurderede ikke, at zink besidder hverken mutagene, reproduktionstoksiske eller kræftfremkaldende egenskaber.

Konklusion

Som udgangspunkt for videre risikovurdering anvendes følgende tolerable eksponeringsniveauer (DNEL-værdier).

DNEL for hudkontakt:

DNEL, hudkontakt (irritation) = LOAEL / AF1 x AF2 x AF3

DNEL, hudkontakt (irritation) = 1 % / 1 x 10 x 3

DNEL, hudkontakt (irritation) = 0,03 %

hvor

AF1 sættes til 1 for lokale irritationseffekter, da human hud ikke anses for mere følsom overfor irritation end huden fra forsøgsdyr

AF 2 sættes til 10 for forskelle i personers følsomhed

AF 3 sættes til 3 for at ekstrapolere fra effektniveau til ikke-skadeligt niveau

DNEL, hudkontakt, systemiske effekter:

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = NOAEL oral x oral abs. / abs. dermal

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = 0,4 mg/kg lgv/dag x 0,5 / 0,1

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = 2 mg/kg lgv/dag

DNEL, oral eksponering:

DNEL, oral (syst. toks.) = 0,4 mg/kg lgv/dag

4.1.4 Kobolt

Som udgangspunkt for farlighedsvurdering af kobolt er primært anvendt følgende referencer:

- Miljøstyrelsen (2013a). Cobalt(II), inorganic and soluble salts Evaluation of health hazards and proposal of a health based quality criterion for drinking water. Danish Environmental Protection Agency Environmental Project. No. 1520.
- Miljøstyrelsen (2019). Krom VI og kobolt i lædervarer. Kontrol af krom VI og risikovurdering af kobolt. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter Nr. 176.

Hudkontakt

Kobolt er både hudsensibiliserende hos dyr og mennesker og kobaltallergi forekommer hos ca. 6 % af kvindelige og 2 % af mandlige eksempatienter. Kobaltallergi forekommer ofte samtidigt med allergi over for krom (VI) og nikkel (Miljøstyrelsen 2019, kilde hjemmeside fra Videncenter for Allergi, 2018).

Ud fra kliniske provokationstests af kobaltallergikere har man påvist, at kobolteksponering af huden svarende til 0,441 – 1,95 µg kobolt per cm² kan udløse allergiske hudreaktioner hos de 10 % mest følsomme blandt de testede personer (Miljøstyrelsen 2019, kilde Fisher et al. 2015).

ECHA (2020) har efterfølgende i forbindelse med et begrænsningsforslag for hudsensibiliserende stoffer i læder og tekstiler vurderet 0,44 µg kobolt per cm² som det mest relevante udgangspunkt for en risikovurdering.

Hudabsorptionen angives til højst 1 % for kobolt (II) ionen ud fra hudeksponeringsforsøg med marsvin (Miljøstyrelsen 2013a, kilde ATSDR 2004 med henvisning til Inaba and Suzuki-Yasumoto 1979)..

Oral eksponering

Kobolt indgår i det for kroppen essentielle B12 vitamin. Gennem kosten indtager befolkningen ca. 5-40 µg kobolt per dag. Den humane orale absorption angives at ligge i intervallet 18-97 % afhængig af koboltforbindelsen og den ernæringsmæssige tilstand (Miljøstyrelsen 2013a, kilde ATSDR 2004 med henvisning til Harp and Scoular 1952, Smith et al. 1972, Sorbie et al. 1971, Valberg et al. 1969). Baseret på disse data anvendes i de efterfølgende beregninger en gennemsnitlig absorption på 50 %.

Der foreligger ikke nyere vurderinger vedrørende tolerabel oral eksponering for kobolt. Miljøstyrelsen (2013) konkluderede, at påvirkning af blodbilledet er den mest kritiske effekt både hos mennesker og dyr. I rotter er der i et oralt forsøg over 6 uger fundet et NOAEL på 0,6 mg Co/kg IgV/dag, mens der hos mennesker er fastsat et LOAEL på 1 mg Co/kg IgV/dag (Miljøstyrelsen 2013a, kilde ATSDR 2004 med henvisning til Stanley et al. 1947/ Davis & Fieldes 1958). På baggrund af et humant LOAEL på 1 mg/kg IgV/dag og under anvendelse af en usikkerhedsfaktor på 3000 (10 for forskelle i følsomhed mellem mennesker og 300 som følge af at der anvendes et effektniveau (LOEL) ved beregningen og som følge af meget store mangler i datagrundlaget), blev der fastsat en tolerabel daglig indtagelse på 0,00033 mg/kg IgV/dag (Miljøstyrelsen 2013). Vurderingen er på linje med vurderingen af US EPA (2008), der på tilsvarende måde beregnede et tolerabelt eksponeringsniveau på 0,0003 mg/kg IgV/dag.

Der er desuden fundet reproduktionstoksiske effekter af kobolt i undersøgelser med forsøgsdyr, men ved højere niveauer end påvirkning af blodbilledet (Miljøstyrelsen 2013a, kilde ATSDR 2004).

Øvrige data

Vandopløselige koboltforbindelser er desuden påvist at have mutagene, kræftfremkaldende og reproduktionstoksiske egenskaber. De kræftfremkaldende og mutagene egenskaber vurderes alene relevante ved risikovurdering i forbindelse med indånding af kobolt, idet man ikke anser kobolt for kræftfremkaldende ved andre eksponeringsveje (ECHA 2016a).

Konklusion

Som udgangspunkt for videre risikovurdering anvendes følgende tolerable eksponeringsniveauer.

DMEL, hudkontakt, koboltallergikere:

DMEL, hudkontakt, allergisymptomer = 0,44 µg kobolt per cm²

DNEL, hudkontakt, systemiske effekter:

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = NOAEL oral x oral abs / dermal abs.

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = 0,00033 mg/kg IgV/dag x 0,5 / 0,01

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = 0,017 mg/kg IgV/dag

DNEL, oral eksponering:

DNEL, oral (syst. toks.) = 0,0003 mg/kg IgV/dag

4.1.5 Nikkel

Som udgangspunkt for farlighedsvurdering af nikkel er primært anvendt følgende referencer:

- Miljøstyrelsen (2013b). Nickel, inorganic and soluble salts Evaluation of health hazards and proposal of a health based quality criterion for drinking water. Environmental Project No. 1522, 2013.
- EU RAR (2008). European Union Risk Assessment Report NICKEL; NICKEL CARBONATE; NICKEL CHLORIDE; NICKEL DINITRATE; NICKEL SULPHATE. (<https://echa.europa.eu/documents/10162/cefda8bc-2952-4c11-885f-342aac769b3>)
- EFSA (2020). DRAFT: Update of the risk assessment of nickel in food and drinking water. Public consultation on the draft scientific opinion on update of the risk assessment of nickel in food and drinking water <https://www.efsa.europa.eu/en/consultations/call/public-consultation-draft-scientific-opinion-update-risk>

Hudkontakt

Nikkels hudsensibiliserende effekt vurderes som den mest kritiske effekt ved hudkontakt. Der foreligger ikke data vedrørende en grænse for hudsensibilisering, mens der foreligger talrige data på dosisniveauer, der fremkalder symptomer hos nikkelallergikere.

ECHA (2020) har senest i forbindelse med begrænsningsforslag for hudsensibiliserende stoffer i læder og tekstil vurderet ED10 for nikkel til 0,74 µg per cm², svarende til den dosis der fremkalder effekter hos de 10 % mest følsomme nikkelallergikere.

Ud fra *in vitro* undersøgelser med human hud vurderes hudabsorptionen at være ca. 2 % for vandopløselige nikkelioner (Miljøstyrelsen 2013b, EU RAR 2008).

Oral eksponering

En enkelt oral eksponering med nikkel kan forværre symptomerne hos nikkelallergikere. Med udgangspunkt i et oral LOAEL på 0,012 mg/kg IgV beregnede Miljøstyrelsen (2013b, kilde EU RAR 2008) et tolerabelt eksponeringsniveau på 0,0012 mg/kg IgV for denne effekt. EFSA (2020) derimod anvendte et LOAEL på 0,0043 mg/kg IgV for forværring af symptomer hos nikkelallergikere og vurderede, at eksponeringen burde være mindst 30 gange lavere svarende til 0,00014 mg/kg IgV for at beskytte nikkelallergikere.

For gentagen oral dosering fastsatte Miljøstyrelsen (2013b, kilde EU RAR 2008) en NOAEL-værdi på 1,1 mg/kg IgV/dag ud fra et 2-generationsforsøg i rotter mht. øget dødelighed blandt de nyfødte unger. Herudfra blev der beregnet en tolerabel daglig indtagelse på 0,0055 mg/kg IgV/dag, idet der ud over standardfaktorerne på 10 x 10 blev inddraget en ekstra usikkerhedsfaktor på 2 pga. alvorligheden af effekten.

EFSA (2020) beregnede en BMDL10 på 1,3 mg/kg IgV/dag ud fra de samme dyreeksperimentelle data, og fastsatte herudfra en tolerabel daglig indtagelse på 0,013 mg/kg IgV/dag under anvendelse af en sikkerhedsfaktor på 100.

Den orale absorption i dyreforsøgene vurderes at være 5 % ved omregning til systemisk dosis (Miljøstyrelsen 2008, kilde EU RAR 2008).

Konklusion

Som udgangspunkt for videre risikovurdering anvendes følgende tolerable eksponeringsniveauer:

DMEL, hudkontakt, nikkelallergikere:

DMEL, hudkontakt, allergisymptomer = 0,74 µg nikkel per cm²

DNEL, oral eksponering, nikkelallergikere:

DNEL, hudkontakt, allergisymptomer = 0,00014 mg/kg IgV

DNEL, for hudkontakt, systemiske effekter:

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = NOAEL oral x oral abs / dermal abs.

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = 0.0055 mg/kg IgV/dag x 0,05 / 0,02

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = 0.014 mg/kg IgV/dag

DNEL, oral, systemiske effekter:

DNEL, oral (syst. toks.) = 0,0055 mg/kg IgV/dag

4.1.6 Krom

Da toksikologien for krom er forskellig, alt efter om der er tale om krom (III)-ioner eller krom (VI)-ioner, beskrives disse hver for sig.

4.1.6.1 Krom (VI)

Som udgangspunkt for farlighedsvurdering af krom er primært anvendt følgende referencer:

- SCHER (2015). Opinion on chromium VI in toys.
https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_167.pdf
- ECHA (2012). Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on Chromium VI in leather articles. Committee for Risk Assessment (RAC). Committee for Socio-economic Analysis (SEAC). <https://echa.europa.eu/documents/10162/8ff2f208-c6a7-4ab8-8573-4100ac8214df>

Hudkontakt

Krom (VI) allergi angives at forekomme hos 0,5-1,7 % af befolkningen i Europa. Kromallergikere angives at reagere for krom (VI) opløsninger ned til en koncentration på 4-5 mg/kg (4-5 µg/g SCHER 2015).

ECHA (2012) og senest ECHA (2020) har ud fra provokationstest af krom (VI) allergikere udpeget en hudeksponering på 0,02 µg krom (VI) per cm² som den mest relevante ED₁₀ værdi til brug ved risikovurdering.

Mht. dermal absorption angiver en EU-risikovurderingsrapport en absorption på 1-4 % baseret på hudeksponering af marsvin (EU RAR 2005).

Oral eksponering

I forbindelse med oral dosering til forsøgsdyr har krom (VI) udvist kræftfremkaldende effekt i mave-tarm-kanalen. Krom (VI) antages at virke kræftfremkaldende via en mutagen/genotoksisk virkningsmekanisme uden nedre tærskelværdi for effekt, og i en dosis-respons analyse beregnede (SCHER 2015) et acceptabelt eksponeringsniveau (virtual safe dose) til 0,0002 µg/kg lgv/dag. En livslang, daglig eksponering ved dette niveau modsvarer en øget livstidsrisiko for kræft på 10⁻⁶.

Data for oral absorption er mangelfulde, men WHO (2005b) angiver at op til 6 % absorberes i forsøgsdyr.

Konklusion

Som udgangspunkt for videre risikovurdering anvendes følgende tolerable eksponeringsniveauer:

DMEL, hudkontakt, krom (VI) allergikere:

DMEL, hudkontakt, allergisymptomer = 0,02 µg krom (VI) per cm²

DMEL, hudkontakt, kræft:

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = 0,0002 µg/kg lgv/dag

DMEL-værdien med hensyntagen til hudallergi vurderes at være den mest relevante værdi for vurdering af strikkegarn, idet man herved beskytter mod en akut effekt, der kan opstå efter enkelt eller gentagen eksponering. DMEL-værdien for kræft er derimod baseret på livslang, daglig eksponering, hvor overskridelser gennem kortere perioder har mindre betydning for den samlede risiko.

DMEL, oral, kræft:

DNEL, oral (syst. toks.) = 0,0002 µg/kg lgv/dag

Som det ses, er DMEL-værdierne for hudkontakt og oral eksponering ens mht. systemiske effekter (kræft), idet det ikke er muligt at differentiere i graden af absorption mellem de to eksponeringsveje pga. manglende præcise data på området. De angivne værdier angiver dog tilnærmelsesvis ens absorptionsintervaller.

4.1.6.2 Krom (III)

Som udgangspunkt for farlighedsvurdering af krom (III) er primært anvendt følgende referencer:

- EFSA (2014b). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. EFSA Journal 2014;12(3):3595
- Bregnbak et al. (2015). Chromium allergy and dermatitis: prevalence and main findings. Contact Dermatitis,73, 261–280

Derudover er data fra REACH-registreringen for kromtriklorid inkluderet (ECHA, Chromium trichloride 2020).

Hudkontakt

Kromtriklorid er i dyreeksperimentelle undersøgelser vist at være allergifremkaldende, mens stoffet ikke viser tegn på irritation i hudirritationstest (REACH-registrering).

Krom (III) allergi er væsentligt mindre undersøgt end krom (VI) allergi. Bregnbak et al. (2015) angiver, at krom (III)-ionen har betydeligt lavere hudgennemtrængelighed end krom (VI)-ionen, men angiver ingen kvantitative mål for dette. I provokationsforsøg er der hos kromallergikere fundet, at der skal ca. 6 gange højere doser til at medføre allergisk respons med krom (III) sammenlignet med krom (VI). I et forsøg med kromallergikere fandt man således, at MET10%⁵ for krom (III) og krom (VI) var henholdsvis 0,18 mg/cm²/48t (svarende til en 6 ppm opløsning) og 0,03 mg/cm²/48t (svarende til en 1 ppm opløsning) (Bregnbak et al. 2015; Hansen et al. 2003). Dette er den laveste MET10% værdi angivet for krom (III), idet andre og noget ældre undersøgelser angiver væsentlig højere værdier (Bregnbak et al. 2015).

Oral eksponering

I forbindelse med 2-års oral dosering til forsøgsdyr med krom (III) fandt man hverken kræftfremkaldende effekter eller andre skadelige effekter hos forsøgsdyrene ved den højeste dosering på 286 mg/kg lgd/dag. På denne baggrund beregnede EFSA et tolerabelt eksponeringsniveau på 0,3 mg/kg lgv/dag, idet man ud over en standard usikkerhedsfaktor på 100 anvendte en yderligere usikkerhedsfaktor på 10 for at kompensere for mangel på data vedrørende reproduktionstoksiske effekter (EFSA 2014b).

EFSA (2014b) angiver den orale absorption af krom (III) til at ligge i intervallet 0,4 – 2,8 %, dvs. lavere end for krom (VI).

Konklusion

Som udgangspunkt for videre risikovurdering anvendes følgende tolerable eksponeringsniveauer for krom (III)

DMEL, hudkontakt, krom (III) allergikere:

*DMEL, hudkontakt, allergisymptomer = 180 µg krom (III) per cm²
eller 6 mg/L svarende til 0,0006 %*

⁵ MET 10% (Minimal Elicitation Threshold): dosis der fremkalder symptomer i de 10% mest følsomme allergiske personer.

DNEL, hudkontakt, systemiske effekter:

DNEL, hudkontakt (syst. toks.) = 0,30 mg/kg lgv/dag

DNEL, oral, systemiske effekter kræft:

DNEL, oral (syst. toks.) = 0,30 mg/kg lgv/dag

Som det ses, er DNEL-værdierne for hudkontakt og oral eksponering ens, idet det ikke er muligt at differentiere i graden af absorption mellem de to eksponeringsveje pga. manglende præcise data på området. De angivne oplysninger angiver dog tilnærmelsesvis ens oral og dermal absorption.

4.1.7 Sammenfatning

Nedenstående tabel giver et overblik over de fastsatte DN(M)EL-værdier til videre brug i risikovurderingen.

TABEL 7. Overblik over DN(M)EL-værdier til brug i risikovurderingen

Stof	DN(M)EL hudkontakt µg/cm ² og/eller %	DN(M)EL hudkontakt mg/kg lgv/dag	DN(M)EL oralt mg/kg lgv/dag
Formaldehyd	20 µg/cm ² (allergisymptomer) 0,003 % (allergisymptomer)	-	0,15 (effekter i mave/tarm)
Kobber	1,4 % (irritation)	0,72 (forstørret milt)	0,15 (forstørret milt)
Zink	0,03 % (irritation)	2 (neurotoksicitet)	0,4 (neurotoksicitet)
Kobolt	0,44 µg/cm ² (allergisymptomer)	0.017 (påvirkning af blodbilledet)	0,0003 (påvirkning af blodbilledet)
Nikkel	0,74 µg/cm ² (allergisymptomer)	0.014 (reproduktionstoksicitet)	0,00014 (allergisymptomer) 0,0055 (reproduktionstoksicitet)
Krom (VI)	0,02 µg krom (VI)/cm ² (allergisymptomer)	0,0002 µg/kg lgv/dag (kræftisiko)	0,0002 µg/kg lgv/dag (kræftisiko)
Krom (III)	180 µg krom (III)/cm ² (allergisymptomer)	0,30 (ingen effekter fundet)	0,30 (ingen effekter fundet)

Der er i tabellen både angivet tolerable eksponeringsniveauer for krom (III) og krom (VI). Der ses at værdierne for krom (VI) er størrelsesorden lavere end for Krom (III).

Det blev derfor anset for vigtigt at afklare om kromindholdet målt i migrationsvæsken fra 4 af garnprøverne (angivet i tabel 4) bestod af krom (III), krom (VI) eller en blanding heraf. Dette medførte således opfølgende indholdsanalyser, hvor der imidlertid ikke kunne påvises indhold

af krom (VI) over detektionsgrænsen på 3 mg/kg i nogle af prøverne. På den baggrund antages det, at kromindholdet målt i migrationsanalyserne alene udgøres af krom (III), hvorfor farlighedsvurderingen af krom (VI) ikke vil indgå i den efterfølgende risikovurdering.

4.2 Eksponeringsvurdering af de migrerende stoffer

Ved eksponeringsvurderingen anvendes de højeste målte værdier (se afsnit 4.1) for de enkelte stoffer for at beregne den højeste eksponering for stofferne.

4.2.1 Eksponering af strikkende person

Dermal eksponering, mg/cm²

Denne eksponering beregnes ud fra udtryk (1) i afsnit 2.2.1:

$$\text{Eksponering (mg stof/cm}^2 \text{ hud)} = 0,82 \text{ g/cm}^2 \times (\text{mg stof afgivet/g garn})$$

Ved indsættelse af de højeste målte værdier for de migrerende stoffer opnås følgende eksponering af den strikkende person:

TABEL 8. Dermal eksponering af strikkende person på hænder (mg/cm²)

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksponering på hænderne mg/cm ²
Formaldehyd	21,5 x 10 ⁻³	18 x 10 ⁻³
Kobber	7,5 x 10 ⁻³	6,2 x 10 ⁻³
Zink	20 x 10 ⁻³	16 x 10 ⁻³
Kobolt	0,6 x 10 ⁻³	0,50 x 10 ⁻³
Nikkel	0,5 x 10 ⁻³	0,41 x 10 ⁻³
Krom	0,1 x 10 ⁻³	0,08 x 10 ⁻³

Dermal eksponering, mg/kg lgv/dag

Denne eksponering beregnes ud fra udtryk (2) i afsnit 2.2.1:

$$\text{Eksponering (mg/kg lgv/dag)} = 5 \text{ g/kg} \times \text{mg stof afgivet/g garn}$$

Ved indsættelse af de højeste målte værdier for de migrerende stoffer opnås følgende eksponering af den strikkende person:

TABEL 9. Dermal eksponering af strikkende person (mg/ kg lgv/dag)

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksponering på hænderne mg/kg lgv/dag
Formaldehyd	21,5 x 10 ⁻³	11 x 10 ⁻²
Kobber	7,5 x 10 ⁻³	3,8 x 10 ⁻²
Zink	20 x 10 ⁻³	10 x 10 ⁻²
Kobolt	0,6 x 10 ⁻³	0,30 x 10 ⁻²
Nikkel	0,5 x 10 ⁻³	0,25 x 10 ⁻²
Krom	0,1 x 10 ⁻³	0,05 x 10 ⁻²

4.2.2 Eksposering af spædbarn

Ved eksposering af et spædbarn antages som worst-case betragtning, at barnet udsættes for de målte niveauer for migration for enkeltstoffer dagligt ved trøjens første ibrugtagning.

Dermal eksposering, mg/cm²

Denne eksposering beregnes ud fra udtryk (3) i afsnit 2.2.2:

$$\text{Eksposering (mg stof/cm}^2\text{)} = 0,087 \text{ g/cm}^2 \times (\text{mg stof afgivet/g garn})$$

Ved indsættelse af de højeste målte værdier for de migrerende stoffer opnås følgende eksposering af spædbarnet:

TABEL 10. Dermal eksposering af spædbarnet (mg/cm²)

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksposering mg/cm ²
Formaldehyd	21,5 x 10 ⁻³	1,9 x 10 ⁻³
Kobber	7,5 x 10 ⁻³	0,65 x 10 ⁻³
Zink	20 x 10 ⁻³	1,7 x 10 ⁻³
Kobolt	0,6 x 10 ⁻³	0,05 x 10 ⁻³
Nikkel	0,5 x 10 ⁻³	0,04 x 10 ⁻³
Krom	0,1 x 10 ⁻³	0,01 x 10 ⁻³

Dermal eksposering, mg/ kg lgv/dag

Denne eksposering beregnes ud fra udtryk (4) i afsnit 2.2.2:

$$\text{Eksposering (mg/kg lgv)} = 4 \text{ g/kg/dag} \times (\text{mg stof afgivet/g garn})$$

Ved indsættelse af de højeste målte værdier for de migrerende stoffer opnås følgende eksposering af spædbarnet:

TABEL 11. Dermal eksposering af spædbarn (mg/kg lgv/dag)

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksposering mg/kg lgv/dag
Formaldehyd	21,5 x 10 ⁻³	11 x 10 ⁻²
Kobber	7,5 x 10 ⁻³	3,0 x 10 ⁻²
Zink	20 x 10 ⁻³	8 x 10 ⁻²
Kobolt	0,6 x 10 ⁻³	0,24 x 10 ⁻²
Nikkel	0,5 x 10 ⁻³	0,20 x 10 ⁻²
Krom	0,1 x 10 ⁻³	0,04 x 10 ⁻²

Oral eksposering, mg/kg lgv/dag

Denne eksposering beregnes ud fra udtryk (5) i afsnit 2.2.2:

$$\text{Oral eksposering (mg/kg lgv)} = 0,63 \text{ g/kg/dag} \times (\text{mg stof afgivet/g garn})$$

Ved indsættelse af de højeste målte værdier for de migrerende stoffer opnås følgende eksponering af spædbarnet:

TABEL 12. Oral eksponering af spædbarn (mg/kg lgv/dag)

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Oral eksponering mg/kg lgv/dag
Formaldehyd	$21,5 \times 10^{-3}$	14×10^{-3}
Kobber	$7,5 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$
Zink	20×10^{-3}	13×10^{-3}
Kobolt	$0,6 \times 10^{-3}$	$0,38 \times 10^{-3}$
Nikkel	$0,5 \times 10^{-3}$	$0,32 \times 10^{-3}$
Krom	$0,1 \times 10^{-3}$	$0,06 \times 10^{-3}$

5. Risikovurdering

Risikovurderingen af strikkegarnet udføres i overensstemmelse med retningslinjerne angivet i REACH-reguleringen og vejledningen udgivet i forbindelse hermed (ECHA 2016b).

Det beregnede eksponeringsniveau og det tolerable eksponeringsniveau for et givent stof sammenlignes ved at beregne en RCR-værdi (risikokarakteriseringsratio):

$$RCR = \text{Eksponering} / \text{DN(M)EL}$$

Hvis den beregnede RCR-værdi er > 1 , betyder det, at eksponeringen er højere end det tolerable eksponeringsniveau. Dette indikerer, at der er en potentiel forøget risiko for skadelige effekter ved den pågældende eksponering.

Hvis den beregnede RCR-værdi er < 1 , betyder det, at eksponeringen er lavere end det tolerable eksponeringsniveau. Dette indikerer, at eksponeringen er acceptabel og dermed ikke sundhedsmæssigt problematisk.

Efter beregning af RCR-værdi skal der dog altid tages hensyn til usikkerheder og begrænsninger i forbindelse med de estimerede eksponeringsværdier og tolerable eksponeringsværdier, før der endeligt kan konkluderes på risikoen ved anvendelse. Dette er især vigtigt i grænsetilfælde, hvor en RCR-værdi ligger lige under eller over 1.

5.1.1 Risikovurdering for strikkende forbruger

Risikovurdering for lokale effekter på huden

Ved risikovurdering for lokale irritationseffekter og allergisymptomer på huden hos en person der strikker, beregnes en RCR-værdi ud fra hændernes estimerede eksponering per cm^2 hud (tabel 8), og de estimerede tolerable eksponeringsniveauer (DN(M)EL-værdierne udtrykt i mg/cm^2). Herved opnås en RCR-værdi for de migrerende stoffer som angivet nedenfor i tabel 13.

TABEL 13. Risikoberegning for lokale effekter på huden hos en strikkende person

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksponering på hænderne mg/cm^2	DN(M)EL hudkontakt $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ %	RCR-værdi
Formaldehyd	$21,5 \times 10^{-3}$	18×10^{-3}	20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (allergisymptomer)	1,1
	svarende til 0,0022 %	0,0022 %	0,003 % (allergisymptomer)	0,73
Kobber	$7,5 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	-	-
	svarende til 0,00075 %	0,00075 %	1,4 % (irritation)	0,0005
Zink	20×10^{-3}	16×10^{-3}	-	-
	svarende til 0,002 %	0,002 %	0,03 % (irritation)	0,07

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksponering på hænderne mg/cm ²	DN(M)EL hudkontakt µg/cm ² %	RCR-værdi
Kobolt	0,6 x 10 ⁻³	0,50 x 10 ⁻³	0,44 µg/cm ² (allergisymptomer)	1,1
Nikkel	0,5 x 10 ⁻³	0,41 x 10 ⁻³	0,74 µg/cm ² (allergisymptomer)	0,55
Krom (III)	0,1 x 10 ⁻³	0,08 x 10 ⁻³	180 µg krom (III)/cm ² (allergisymptomer)	0,0004

Ud fra de beregnede RCR-værdier for kobber og zink, hvor den mest kritiske effekt er hudirritation, er værdierne 0,0005 og 0,07 væsentligt under 1, og der er derfor ingen risiko for hudirritation som følge af eksponering for de målte indhold af de to stoffer i strikkegarnet.

For de øvrige stoffer, hvor den kritiske effekt er hudsymptomer hos personer, der allerede er allergiske over for stofferne, er der fundet RCR-værdier i intervallet 0,0004 – 1,1. Dette peger på en forhøjet risiko hos personer, der allerede er allergiske over for formaldehyd og kobolt, hvor RCR-værdierne ligger i intervallet 1,1 – 4. Ved vurdering af krom som krom (III) opnås en meget lav RCR-værdi på 0,0004.

Ved nærmere vurdering vurderes en RCR-værdi på 1,1 imidlertid ikke at medføre uacceptabel risiko. Dette skyldes, at udgangspunktet for DMEL-værdierne for kobolt og formaldehyd er fra provokationsforsøg med allergiske personer. I sådanne forsøg udsættes man typisk for teststoffet i 48 timer under tætsluttende dække, så huden holdes fugtig. I strikkescenariet vil eksponeringen til garnet være over et begrænset antal timer i løbet af en dag og på utildækkede hænder, som almindeligvis vaskes flere gange om dagen. Derudover vil eksponeringen ikke være til gennemvædet garn, hvilket er udgangspunktet for de opnåede migrationsmængder, der er anvendt til eksponeringsberegningen. Begge disse forhold - dels underestimering af DMEL og dels overestimering af eksponeringen - vil bidrage til en betydelig overestimering af RCR-værdien, hvorfor en RCR-værdi på 1,1 ikke anses at repræsentere en risiko.

Risikovurdering for systemiske effekter

Ved risikovurdering for systemiske effekter i forbindelse med optagelse af stofferne gennem huden beregnes en RCR-værdi ud fra den dermale eksponering beregnet som "mg/kg Igv/dag" (tabel 9), og de estimerede tolerable dermale eksponeringsniveauer (DN(M)EL-værdierne ligeledes udtrykt i "mg/kg Igv /dag"), se tabel 7. Herved opnås en RCR-værdi for de migrerende stoffer som angivet nedenfor i tabel 14.

TABEL 14. Risikovurdering for systemiske effekter hos strikkende person

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksponering mg/kg Igv/dag	DN(M)EL hudkontakt mg/kg Igv/dag	RCR-værdi
Formaldehyd	21,5 x 10 ⁻³	11 x 10 ⁻²	-	-
Kobber	7,5 x 10 ⁻³	3,8 x 10 ⁻²	0,72 (forstørret milt)	0,05
Zink	20 x 10 ⁻³	10 x 10 ⁻²	2 (neurotoksicitet)	0,05
Kobolt	0,6 x 10 ⁻³	0,30 x 10 ⁻²	0,017 (påvirkning af blodbilledet)	0,18

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksponering mg/kg Igv/dag	DN(M)EL hudkontakt mg/kg Igv/dag	RCR-værdi
Nikkel	$0,5 \times 10^{-3}$	$0,25 \times 10^{-2}$	0,014 (reproduktionstoksicitet)	0,18
Krom (III)	$0,1 \times 10^{-3}$	$0,05 \times 10^{-2}$	0,30 (ingen kritiske effekter angivet)	0,002

For de beregnede RCR-værdier op til 0,18 beregnet ud fra de højeste målte værdier for formaldehyd, kobber, zink, kobolt, ,nikkel og krom (som krom (III)) kan det konkluderes, at der ikke er risiko for systemiske effekter fra disse stoffer ved daglig strikning.

5.1.2 Risikovurdering for spædbarn

Risiko for lokale effekter på huden

Ved risikovurdering for lokale irritationseffekter og allergi hos et spædbarn, der er iført en uvasket striktrøje, beregnes en RCR-værdi ud fra hudens estimerede eksponering per cm^2 (tabel 10) og de estimerede tolerable eksponeringsniveauer, dvs. DN(M)EL-værdierne udtrykt i mg/cm^2 (tabel 7). Der skal dog bemærkes, at anvendelse af DMEL for de allergifremkaldende stoffer kan diskuteres og må anses for at være en konservativ fremgangsmåde, idet man ikke vil forvente, at et spædbarn har udviklet allergi over for stofferne. Generelt anser man, at der skal væsentligt højere eksponering til at fremkalde den allergiske tilstand end til at fremprovokere symptomer hos personer, der allerede er allergikere. En RCR-værdi omkring 1 og ved mere begrænset overskridelse af værdien 1 må derfor i udstrakt grad anses for at yde beskyttelse mht. frembringelse af allergi hos barnet.

TABEL 15. Risikoberegning for lokale effekter på huden hos spædbarn med striktrøje

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksponering mg/cm ²	DN(M)EL hudkontakt µg/cm ² %	RCR-værdi
Formaldehyd	$21,5 \times 10^{-3}$ svarende til 0,0022 %	$1,9 \times 10^{-3}$	20 µg/cm ² (allergisymptomer) 0,003 % (allergisymptomer)	0,095 0,73
Kobber	$7,5 \times 10^{-3}$ svarende til 0,00075 %	$0,65 \times 10^{-3}$	1,4 % (irritation)	0,0005
Zink	20×10^{-3} svarende til 0,002 %	$1,7 \times 10^{-3}$	0,03 % (irritation)	0,067
Kobolt	$0,6 \times 10^{-3}$	$0,05 \times 10^{-3}$	0,44 µg/cm ² (allergisymptomer)	0,11
Nikkel	$0,5 \times 10^{-3}$	$0,04 \times 10^{-3}$	0,74 µg/cm ² (allergisymptomer)	0,054

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksponering mg/cm ²	DN(M)EL hudkontakt µg/cm ² %	RCR-værdi
Krom (III)	0,1 x 10 ⁻³	0,01 x 10 ⁻³	180 µg krom (III)/cm ² (allergisymptomer)	0,00006

Alle de beregnede RCR-værdier er under 1, og der vurderes derfor ikke at være en uacceptabel risiko for spædbarnet mht. lokale irritationseffekter eller fremkaldelse af allergi som følge af hudkontakt med garnet.

Risiko for systemiske effekter

Hudeksponering

Ved risikovurdering for systemiske effekter i forbindelse med optagelse af stofferne gennem huden beregnes en RCR-værdi ud fra den estimerede dermale eksponering beregnet som "mg/kg lgv/dag" (tabel 11) og de estimerede tolerable eksponeringsniveauer, dvs. dermale (DN(M)EL-værdier ligeledes udtrykt i "mg/kg lgv /dag" (tabel 7). Herved opnås en RCR-værdi for de migrerende stoffer som angivet nedenfor i tabel 16.

TABEL 16. Risikovurdering for systemiske effekter hos spædbarn med striktrøje, dermal eksponering

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Dermal eksponering mg/kg lgv/dag	DN(M)EL hudkontakt mg/kg lgv/dag	RCR-værdi
Formaldehyd	21,5 x 10 ⁻³	11 x 10 ⁻²	-	-
Kobber	7,5 x 10 ⁻³	3,0 x 10 ⁻²	0,72 (forstørret milt)	0,04
Zink	20 x 10 ⁻³	8 x 10 ⁻²	2 (neurotoksicitet)	0,04
Kobolt	0,6 x 10 ⁻³	0,24 x 10 ⁻²	0,017 (påvirkning af blodbilledet)	0,14
Nikkel	0,5 x 10 ⁻³	0,20 x 10 ⁻²	0,014 (reproduktionstoksicitet)	0,14
Krom (III)	0,1 x 10 ⁻³	0,04 x 10 ⁻²	0,30 (ingen kritiske effekter angivet)	0,001

For de beregnede RCR-værdier op til 0,14 beregnet ud fra de højeste målte værdier for formaldehyd, kobber, zink, kobolt, nikkel og krom (som krom (III)) kan det konkluderes, at der ikke er risiko for systemiske effekter fra disse stoffer i forbindelse med hudkontakt med uvasket striktrøje.

Oral eksponering

Ved risikovurdering for systemiske effekter i forbindelse med optagelse af stofferne i forbindelse med sutning på dele af striktrøjen beregnes en RCR-værdi ud fra den estimerede orale eksponering beregnet som "mg/kg lgv/dag" (tabel 12) og de estimerede tolerable eksponeringsniveauer, dvs. orale (DN(M)EL-værdier, ligeledes udtrykt i "mg/kg lgv dag" (tabel 7). Herved opnås RCR-værdier for de migrerende stoffer som angivet nedenfor i tabel 17.

TABEL 17. Risikovurdering for systemiske effekter hos spædbarn med striktrøje, oral eksponering

Stof	Højeste målte værdi i garn mg/g	Oral eksponering fra sutning mg/ kg lgv/ dag	DN(M)EL oral mg/kg lgv/dag	RCR-værdi
Formaldehyd	$21,5 \times 10^{-3}$	14×10^{-3}	-	-
Kobber	$7,5 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$	0,72 (forstørret milt)	0,007
Zink	20×10^{-3}	13×10^{-3}	2 (neurotoksicitet)	0,007
Kobolt	$0,6 \times 10^{-3}$	$0,38 \times 10^{-3}$	0,017 (påvirkning af blodbilledet)	0,022
Nikkel	$0,5 \times 10^{-3}$	$0,32 \times 10^{-3}$	0.014 (reproduktionstoksicitet)	0,022
Krom (III)	$0,1 \times 10^{-3}$	$0,06 \times 10^{-3}$	0,30 (ingen kritiske effekter angivet)	0,0002

Alle de beregnede RCR-værdier ses at være ca. faktor 6 lavere end RCR-værdierne beregnet ud fra hudkontakt, hvilket skyldes, at eksponeringen gennem sutning er beregnet til at være ca. 6 gange lavere eller ca. 16 % af den dermale eksponering.

Den samlede risiko ved både den dermale og den orale eksponering kan beregnes ved addition af RCR-værdierne for de to eksponeringsveje for et givet stof, men da bidrag fra den orale eksponering kun medfører en samlet RCR-værdi der er ca. 16 % højere end den dermale RCR- værdi, vil dette ikke ændre på konklusionerne som angivet for den dermale eksponering.

5.1.3 Samlet konklusion

Der er foretaget risikovurdering for lokale effekter på huden og systemiske effekter i forbindelse med anvendelse af strikkesgarn i forskellige scenarier (en strikkende person og et spædbarn iført nystrikket, uvasket trøje). Udvalgte garnprøver er blevet analyseret for indholdet af specifikke, udvalgte kemiske stoffer. Risikovurderingen blev gennemført med nedenstående målte niveauer af en række stoffer, der er fundet at migrere ud i kunstig sved, og som man dermed kan eksponeres for i en brugssituation.

De 6 nedenstående stoffer er udvalgt som de mest sundhedsmæssigt betænkelige stoffer af de stoffer, der er målt i migrationsvæsken.

- Formaldehyd (målte niveauer 3,9 – 21,5 µg/g garn)
- Kobber (målte niveauer 0,3 – 7,5 µg/g garn)
- Zink (målte niveauer 0,8 – 20 µg/g garn)
- Kobolt (målte niveauer 0,1 – 0,6 µg/g garn)
- Nikkel (målte niveauer 0,1 – 0,5 µg/g garn)

- Krom (målt niveau 0,1 µg/g garn)

Resultaterne af risikovurderingen kan sammenfattes som angivet i nedenstående tabel 18:

TABEL 18. Oversigt over risikovurderingerne

	Risiko Hudkontakt lokale effekter	Risiko Hudkontakt systemiske effekter	Risiko Oral eksponering
Strikkende person	Formaldehyd: nej Kobber: nej Zink: nej Kobolt: nej Nikkel: nej Krom (III): nej	Formaldehyd: nej Kobber: nej Zink: nej Kobolt: nej Nikkel: nej Krom (III): nej	Ingen eksponering
Spædbarn med striktrøje	Formaldehyd: nej Kobber: nej Zink: nej Kobolt: nej Nikkel: nej Krom (III): nej	Formaldehyd: nej Kobber: nej Zink: nej Kobolt: nej Nikkel: nej Krom (III): nej	Formaldehyd: nej Kobber: nej Zink: nej Kobolt: nej Nikkel: nej Krom (III): nej

Lokale hud effekter:

Stofferne formaldehyd, kobolt, nikkel, og krom er alle stoffer, der kan fremkalde hudallergi.

Ved effektvurdering af disse stoffer er der taget udgangspunkt i de laveste dosisniveauer, der er angivet at kunne medføre hudreaktion hos allerede allergiske personer. Denne værdi er sammenlignet med den estimerede eksponering ved den højeste målte værdi af stofferne. Generelt anses dosisniveauer, der kan fremkalde hudsymptomer hos de mest følsomme allergikere, for at være væsentligt lavere end de dosisniveauer, der fremkalder selve den allergiske tilstand.

Ved de fundne migrationsniveauer af allergifremkaldende stoffer vurderes der ikke at være en uacceptabel forøget risiko for fremkaldelse af hudreaktioner hos allergiske personer eller hos spædbørn.

For kobber og zink, som ikke anses at medføre allergi, er den kritiske effekt lokal irritation af huden. De målte niveauer vurderes ikke at medføre risiko for hudirritation hos den strikkende person eller hos spædbarnet, der bruger en ny, uvasket trøje.

Systemiske effekter

Som det ses af tabel 18, er der i denne undersøgelse ikke fundet risiko for sundhedsmæssige effekter ved anvendelse af strikkegarn hverken for den strikkende person eller spædbarnet, der bruger en ny, uvasket trøje. Dette er vurderet ved systemisk eksponering for formaldehyd, kobber, zink, kobolt, nikkel eller krom ved de fundne niveauer i projektets migrationsanalyser.

Samlet vurdering

Det kan på baggrund af undersøgelsen af udvalgte garnprøver indkøbt i henholdsvis Danmark, resten af EU og udenfor EU konkluderes, at der ikke er risiko for lokale hud effekter eller systemiske effekter for de undersøgte stoffer ved anvendelse af garnet i forbindelse med strik eller efterfølgende brug af det strikkede.

5.1.4 Usikkerheder og begrænsninger

Som led i vurderingen af validiteten af risikovurderingen er det vigtigt at vurdere og diskutere de usikkerheder, der ligger i de antagelser og estimater, der er gjort undervejs i processen. Nedenfor er diskussionen opdelt i usikkerheder ved estimering af DN(M)EL-værdierne for stofferne og usikkerheder ved estimering af eksponeringen.

Estimering af DN(M)EL-værdier

Udgangspunktet for den toksikologiske vurdering og dermed fastsættelse af DN(M)EL-værdier er fortrinsvis baseret på nyere vurderinger og konklusioner fra ekspertgrupper inden for EU fx EFSA-, SCCS- og ECHA-vurderinger samt WHO-ekspertgruppevurderinger. Der vurderes derfor at være forholdsvis begrænsede usikkerheder ved fastsættelse af DN(M)EL-værdier.

Eksponeringsvurdering ud fra migration i kunstig sved

I eksponeringsvurderingen er der taget udgangspunkt i den mængde af et specifikt stof, der er migreret ud i forbindelse med en forsøgsopstilling, hvor garnet ligger i kunstig svedvæske ved 37°C i 2 timer. Selvom der ikke blev anvendt omrystning i forsøget, vurderes forsøgsopstillingen dog at medføre en højere grad af migration, end der vil forekomme i forbindelse med garnets kontakt med svedig hud.

I eksponeringsvurderingen forudsættes, at den migration af et specifikt stof, der forekommer per gram garn, der strikkes med, eller fra hvert gram garn, der bæres af brugeren af en striktrøje, er på samme niveau som den migration, der er fundet i de gennemførte migrationsanalyser.

Derudover er risikovurderingen baseret på, at en strikkende person dagligt anvender og eksponeres på huden for migrationen fra 300 gram garn, og at et spædbarn dagligt eksponeres på huden for migrationen fra 200 gram striktrøje + oral eksponering fra sutning på 5 gram af striktrøjen. I forbindelse med spædbarnsscenariet vurderes den daglige eksponering imidlertid kun at ville forekomme i få dage, indtil trøjen vaskes for første gang. En vurdering overfor tolerable systemiske doser gennem livstid er derfor en forsigtig tilgang.

Især estimering af systemisk dosis vurderes at være usikker pga. usikkerheder vedrørende absorption og systemisk optagelse gennem huden, hvorimod den lokale eksponering af hudoverfladen ikke indeholder denne usikkerhed.

Endelig anvendes som realistisk realistisk worst-case de højest målte migrationsværdier fundet blandt 45 forskellige garnprøver til risikovurderingen.

De beskrevne usikkerheder i kombination med de foretagne antagelser bidrager til, at eksponeringsestimaterne må vurderes som værende worst-case, og at disse må anses at overdrive en mere gennemsnitlig eksponering. Dette betyder, at risici baseret på en RCR-værdi, der har en begrænset overskridelse af værdien 1, skal konkluderes med stor forsigtighed. Kun eksponeringer, der giver anledning til betydelige overskridelser i form af en RCR-værdi $>>1$, kan konkluderes at udgøre en sundhedsmæssig risiko.

Specielt mht. krommålingerne blev der udført opfølgende analyser for at afklare, om indholdet i migrationsvæsken stammede fra krom (VI) eller krom (III) i garnet. Resultaterne af analyserne på garnprøverne talte dog for, at der mest sandsynligt ikke var indhold af krom (VI) i migrationsvæsken, hvorfor risikovurderingen af krom er baseret på toksikologiske data for krom (III). Det skal dog noteres at detektionsgrænsen for denne mere specialiserede analyse for indhold i garnet var højere end for analysen af totalkrom i migrationsvæsken, så selv om man ikke fandt krom (VI) i nogle af garnprøverne, kan det ikke fuldstændig udelukkes, at der forekom lave niveauer af krom (VI) i garnet og i migrationsvæsken.

6. Referencer

ANSES (2018). Assessment of the skin sensitizing / irritant effects of chemicals found in footwear and textile clothing. ANSES Opinion. Collective Expert Appraisal Report. French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety
<https://www.anses.fr/en/system/files/CONSO2014SA0237RaEN.pdf>

ATSDR (2004). Toxicological Profile for cobalt. U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry

Bregnbak et al. (2015). Chromium allergy and dermatitis: prevalence and main findings. *Contact Dermatitis*, 73, 261–280

DS/EN ISO 105-E04: 2013. Textiler – Prøvning af farveægthed – Del E04: Farveægthed over for sved.

DS/EN 71-3:2019. Legetøj – Sikkerhedskrav – Del 3: Migration af visse elementer.

ECHA (2012). Characterisation of dose [concentration] - response for human health (Chapter R.8) (28/11/2012)

ECHA (2016a). Support to the assessment of remaining cancer risks related to the industrial use of cobalt salts in the context of chemical risk management procedures under REACH. ECHA project SR 23. https://echa.europa.eu/documents/10162/13563/echa_sr23_project_en.pdf/8d749926-8d71-4d26-98ec-986ec0e5ea92

ECHA (2016b). Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment Part E: Risk Characterisation. Version 3.0. https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_part_e_en.pdf

ECHA (2019). ANNEX XV RESTRICTION REPORT. PROPOSAL FOR A RESTRICTION SUBSTANCE NAME(S): Skin Sensitising Substances (<https://echa.europa.eu/documents/10162/7dc24b9e-263e-a9d7-756c-c6e228e018d1>)

ECHA (2020). DRAFT Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on skin sensitising substances Committee for Risk Assessment (RAC) Committee for Socio-economic Analysis (SEAC). ECHA/RAC/RES-O-0000006785-62-01/F. <https://echa.europa.eu/documents/10162/056764ed-74de-e0e5-d8ff-360bf86b9b68>

ECHA, Chromium trichloride (2020): <https://echa.europa.eu/da/registration-dossier/-/registered-dossier/10556>.

ECHA, Copper sulphate 2020) <https://echa.europa.eu/da/registration-dossier/-/registered-dossier/15416>

EFSA (2006). Use of formaldehyde as a preservative during the manufacture and preparation of food additives. Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC). *The EFSA Journal* (2006) 415, 1-10

EFSA (2008). Conclusion on pesticide peer review. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Copper (I), copper (II) variants namely

copper hydroxide, copper oxychloride, tribasic copper sulfate, copper (I) oxide, Bordeaux mixture. EFSA Scientific Report (2008) 187, 1-101

EFSA (2009). Assessment of the safety of cobalt(II) chloride hexahydrate added for nutritional purposes as a source of cobalt in food supplements and the bioavailability of cobalt from this source. The EFSA Journal, 1066, 1–8.

EFSA (2014a). Scientific Opinion on Dietary Reference Values for zinc. EFSA Journal 2014;12(10):3844, 76 pp.

EFSA (2014b). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. EFSA Journal 2014;12(3):3595

EFSA (2018). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance copper compounds copper(I), copper(II) variants namely copper hydroxide, copper oxychloride, tribasic copper sulfate, copper(I) oxide, Bordeaux mixture. EFSA Journal 2018;16(1):5152, 1- 25.

EFSA (2020). DRAFT: Update of the risk assessment of nickel in food and drinking water. Public consultation on the draft scientific opinion on update of the risk assessment of nickel in food and drinking water <https://www.efsa.europa.eu/en/consultations/call/public-consultation-draft-scientific-opinion-update-risk>

EU RAR (2005). European Union Risk Assessment Report on chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. Institute for Health and Consumer Protection. European Chemicals Bureau. <https://echa.europa.eu/documents/10162/3be377f2-cb05-455f-b620-af3cbe2d570b>

EU RAR (2008). European Union Risk Assessment Report NICKEL; NICKEL CARBONATE; NICKEL CHLORIDE; NICKEL DINITRATE; NICKEL SULPHATE. (<https://echa.europa.eu/documents/10162/cefda8bc-2952-4c11-885f-342aac769b3>)

Fischer, Johansen, Voelund, Lidén, Julander, Midander, Menné, Thyssen (2015). Elicitation threshold of cobalt chloride: analysis of patch test dose–response studies. Contact Dermatitis, 74, 105–109.

Freire et al. (2019). Concentrations of bisphenol A and parabens in socks for infants and young children in Spain and their hormone-like activities. Environment International (2019) 127: 592-600.

Hansen et al. (2003). Chromium allergy: significance of both Cr(III) and Cr(VI). Contact Dermatitis 2003; 49: 206–212.

Hassan & Carr (2019).. A review of the sustainable methods in imparting shrink resistance to wool fabrics, Journal of Advanced Research 18 (2019) 39–60

ISO 18254-1:2016. Textiler – Metode til påvisning og bestemmelse af alkylfenoletoxylater (APEO) – Del 1: HPLC – MS-metode.

Kemi (2013). Hazardous chemicals in textiles – report of a government assignment. Report No 3/13. Swedish Chemicals Agency. <https://www.kemi.se/global/rapporter/2013/rapport-3-13-textiles.pdf>

Miljøstyrelsen (2012). Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 120, 2012

Kortlægning samt miljø- og sundhedsmæssig vurdering af nonylphenol og nonylphenoethoxylater i tekstiler. <https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2013/jan/kortlaegning-samt-miljoe-og-sundhedsmaessig-vurdering-af-nonylphenol-og-nonylphenoethoxylater-i-tekstiler/>

Miljøstyrelsen (2013a). Cobalt(II), inorganic and soluble salts Evaluation of health hazards and proposal of a health based quality criterion for drinking water. Danish Environmental Protection Agency Environmental Project. No. 1520.

Miljøstyrelsen (2013b). Nickel, inorganic and soluble salts Evaluation of health hazards and proposal of a health based quality criterion for drinking water. Environmental Project No. 1522, 2013.

Miljøstyrelsen (2014a). Kortlægning af udvalgte allergene, disperse farvestoffer i tøj. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 129, 2014
<https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2014/maj/kortlaegning-af-udvalgte-allergene-disperse-farvestoffer-i-toej/>

Miljøstyrelsen (2014b). Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 128, 2014 Kortlægning og sundheds- og miljøvurdering af biocidaktivstoffer i tøj. <https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2014/apr/kortlaegning-og-sundheds-og-miljoevurdering-af-biocidaktivstoffer-i-toej/>

Miljøstyrelsen (2014c). Survey of Formaldehyde. Part of the LOUS review Environmental project No 1618, 2014. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/11/978-87-93283-23-7.pdf>

Miljøstyrelsen (2019). Krom VI og kobolt i lædervarer Kontrol af krom VI og risikovurdering af kobolt. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter Nr. 176.

Nordisk Ministerråd (2011). Existing Default Values and Recommendations for Exposure Assessment. A Nordic Exposure Group Project 2011.
<http://norden.diva-portal.org/smash/get/diva2:702615/FULLTEXT01.pdf>

Rippon & Evans (2012).. Improving the properties of natural fibres by chemical treatments; Handbook of Natural Fibres, Processing and Applications, Volume 2 in Woodhead Publishing Series in Textiles 2012, Chapter 3 Pages 63-140

RIVM (2014). General Fact Sheet. General default parameters for estimating consumer exposure - Updated version 2014- RIVM Report 090013003/2014. National Institute for Public Health and the Environment. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/090013003.pdf>

SCCS (2014). Opinion on the safety of the use of formaldehyde in nail hardeners. SCCS/1538/14, Revision of 16 December 2014.

SCCS (2017). Opinion on water-soluble zinc salts used in oral hygiene products²⁰ - Submission I -. Scientific Committee on Consumer Safety. SCCS/1586/17

US EPA (2008). Provisional Peer Reviewed Toxicity Values for Cobalt (CASRN 7440-48-4). EPA/690/R-08/008F Final 8-25-2008. <https://cfpub.epa.gov/ncea/pprtv/documents/Cobalt.pdf>

Wang et al. (2003). Isocratic reversed-phase liquid chromatographic method for the simultaneous determination of (S)-methoprene, MGK264, piperonyl butoxide, sumithrin and permethrin in pesticide formulation, Journal of Chromatography A, 983 (2003) 145–152).

WHO, 2003. Concise International Chemical Assessment Document 48: 4-chloroaniline.

WHO (2005a). Formaldehyde in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/05.08/48

WHO (2005b). Chromium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/04.

WHO (2010). WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. Formaldehyde p 103-156. https://www.euro.who.int/__dataassets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf

Kortlægning og risikovurdering af kemikalier i strikkegarn

I de senere år er udviklingen gået mod, at danskerne strik-ker mere og mere. Derfor har Miljøstyrelsen med dette pro-jekt et ønske om at kortlægge markedet for strikke-garn og undersøge, om strikkegarn i samme grad som færdige tekstiler er belastet med kemikalier, og om garnet overhol-der den lovgivning, som gælder for tekstiler og garn.

Alle 45 garnprøver blev undersøgt for indehold af nonylphenol og nonylphenoetho-nylater samt azofarvestof-fer og aromatiske aminer, da disse stoffer er underlagt re-gulering for indhold i tekstiler. Dernæst blev der for alle garnprøver udført migrations-analyse i kunstig sved for en række metaller samt for formaldehyd og permethrin.

Desu-den blev migration af cykliske siloxaner undersøgt for 12 udvalgte superwash uldgarnsprøver og migration af BPA for 10 udvalgte bolmuldsgarnprøver.

Det kan på baggrund af undersøgelsen af de udvalgte garnprøver indkøbt i hen-holdsvis Danmark, resten af EU og uden for EU konkluderes, at der ikke er risiko for lokale hud effekter eller systemiske effekter ved anvendelse af garnet i forbindelse med strik eller brug af hjemmestrikket tøj.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk