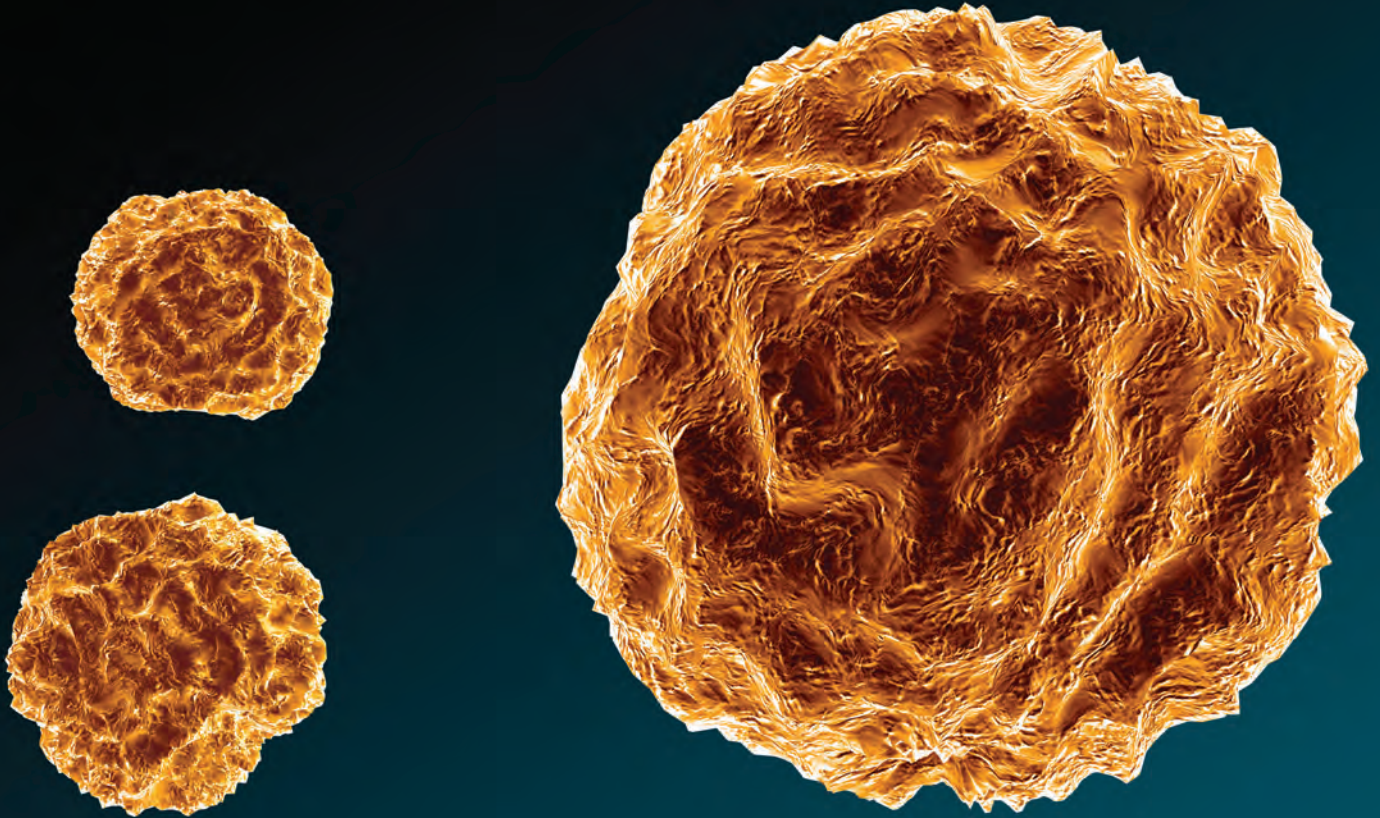




RIKILT

WAGENINGEN UR



Zilver nanodeeltjes in textiel

RIKILT-rapport 2011.016

R.J.B. Peters



Zilver nanodeeltjes in textiel

R.J.B. Peters

Rapport 2011.016

December 2011

Projectnummer: 121.72.852.01
Projecttitel: Nano in Textiel
Projectleider: R.J.B. Peters

RIKILT – Instituut voor Voedselveiligheid
Wageningen UR (University & Research centre)
Akkermaalsbos 2, 6708 WB Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Tel. 0317 480 256
Internet: www.rikilt.wur.nl

Copyright 2011, RIKILT – Instituut voor Voedselveiligheid.

Het is de opdrachtgever toegestaan dit rapport integraal openbaar te maken en ter inzage te geven aan derden. Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van het RIKILT – Instituut voor Voedselveiligheid is het niet toegestaan:

- a) *dit door RIKILT – Instituut voor Voedselveiligheid uitgebrachte rapport gedeeltelijk te publiceren of op andere wijze gedeeltelijk openbaar te maken;*
- b) *dit door RIKILT – Instituut voor Voedselveiligheid uitgebrachte rapport, c.q. de naam van het rapport of RIKILT – Instituut voor Voedselveiligheid, geheel of gedeeltelijk te doen gebruiken ten behoeve van het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin;*
- c) *de naam van RIKILT – Instituut voor Voedselveiligheid te gebruiken in andere zin dan als auteur van dit rapport.*

Verzendlijst:

- Natuur & Milieu, Dhr. D. van Engelen

Bij de totstandkoming van dit rapport is de grootst mogelijke zorgvuldigheid betracht. Tenzij vooraf schriftelijk anders overeengekomen aanvaardt RIKILT – Instituut voor Voedselveiligheid geen aansprakelijkheid voor schadeclaims die worden uitgebracht n.a.v. de inhoud van dit rapport.

Samenvatting

Nanodeeltjes worden in steeds meer producten toegepast. Zo wordt "nanozilver" toegepast in textiel vanwege hun antibacteriële eigenschappen. Het is echter onzeker of de toepassing van dergelijke nanodeeltjes risico's voor de consument en het milieu met zich meebrengt. Natuur & Milieu heeft daarom verzocht een aantal textielproducten te onderzoeken op de aanwezigheid van zilver nanodeeltjes en het uitspoelen van deze deeltjes tijdens het wassen. Uit de resultaten van het onderzoek naar acht textielproducten blijkt dat zeven van de acht producten zilver bevatten waarbij de zilveragehaltes variëren van 1,8 tot 520 mg/kg. Zilver wordt veelal als agglomeraten van zilver nanodeeltjes op de textielvezels aangetroffen. De agglomeraten hebben afmetingen van enkele micrometers terwijl de zilver nanodeeltjes gemiddelde afmetingen hebben van 50 tot 300 nm. In de meeste producten lijken de agglomeraten van zilver nanodeeltjes met een organische coating op de textielvezel te zijn gefixeerd. In één product blijkt een speciale "zilveragezel" aanwezig te zijn waarvan het gehele oppervlak bedekt is met zilver nanodeeltjes. In één product blijken de zilver nanodeeltjes niet te bestaan uit zilver, maar uit zilverchloride.

Vier producten zijn geselecteerd voor een wastest waaruit blijkt dat alle producten zilver emitteren naar het waswater. Uit de resultaten bleek dat een deel van dit zilver bestaat uit zilverionen (opgelost zilver) en een ander deel uit zilver nanodeeltjes, agglomeraten van nanodeeltjes en grotere deeltjes. De totale zilver emissies naar het waswater variëren bij één keer wassen van 1,0 tot 7,7 mg/kg product en lijken afhankelijk te zijn van het zilveragehalte in het product en de mate waarin de zilveragezels aan de textielvezel zijn gebonden. Bij producten waarbij de zilveragezels in een coating waren gefixeerd kwam 2% tot 19% van het zilver in het product bij de eerste keer wassen in het waswater terecht. Bij een product waar de fixering van het zilver visueel minder goed lijkt te zijn was dat 42%. Bij het meerdere keren wassen van een en hetzelfde product nemen de zilveremissies bij volgende wasbeurten af. Na tien keer wassen van drie textielproducten blijkt dat respectievelijk 11%, 44% en 100% van de hoeveelheid zilver die oorspronkelijk in het product aanwezig was in het waswater terecht is gekomen.

Inhoudsopgave

Samenvatting	3
Inhoudsopgave	5
1 Inleiding	7
2 Monsters en methoden	9
2.1 Monsters	9
2.2 Methoden	9
2.2.1 Zilvergehalte, vorm en binding aan de textielvezel	9
2.2.2 Zilveremissies tijdens het wassen	10
3 Resultaten	11
3.1 Zilvergehalte in textielproducten	11
3.2 Afmeting, vorm en binding van zilverdeeltjes in textielproducten	11
3.3 Zilveremissies door het wassen van textiel met zilver nanodeeltjes	15
4 Conclusies	19

1 Inleiding

Tegenwoordig worden in steeds meer producten nanodeeltjes toegepast vanwege hun speciale eigenschappen die de functionaliteit van een product kunnen verbeteren. Over de definitie van nanodeeltjes of nanomaterialen wordt nog discussie gevoerd. In de oorspronkelijke definitie van de Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) wordt gesproken over nanodeeltjes wanneer deze deeltjes in minimaal één dimensie een afmeting hebben die kleiner is dan 100 nm. De aanbeveling van de nieuwe definitie vermeldt dat een nanomateriaal een natuurlijk, incidenteel of geproduceerd materiaal is dat uit deeltjes bestaat die voorkomen in een ongebonden toestand, in aggregaten of in agglomeraten, en waarvan minstens 50% van de deeltjes in de gekwantificeerde grootteverdeling één of meer externe dimensies hebben in het bereik van 1 tot 100 nanometer¹.

Zilver wordt al lang gebruikt vanwege haar antibacteriële eigenschappen. Deze antibacteriële eigenschappen van zilver worden toegeschreven aan zilverionen die aan het oppervlak van zilver deeltjes vrij komen². Omdat kleine deeltjes relatief een veel groter oppervlak hebben dan grote deeltjes, is de emissie van zilverionen (aantal per tijdseenheid) uit zilver in de vorm van kleine deeltjes hoger. Dat is de reden dat "nanozilver" in steeds meer consumenten producten wordt toegepast. Ook de textielindustrie heeft de antibacteriële potentie van zilver nanodeeltjes herkend en voegt deze aan sommige producten toe om ongewenste geuren te elimineren. Het gaat daarbij om producten zoals sportkleding, sokken, ondergoed, textiel voor medische toepassingen en zogenaamde "smart textiles". Door de antibacteriële eigenschappen zijn zilver nanodeeltjes een van de snelst groeiende productgroepen in de industrie.

Naast het beoogde effect van het gebruik van zilver nanodeeltjes zijn er ook studies die wijzen op potentieel negatieve effecten van dergelijke deeltjes zoals toxische effecten op micro-organismen in het milieu en accumulatie in de voedselketen^{3,4,5,6,7}. Een wijdverbreide toepassing van zilver nanodeeltjes in consumenten producten, en speciaal in textiel, zou kunnen leiden tot emissies van deze deeltjes naar het milieu met potentieel negatieve effecten. Of deze emissies ook daadwerkelijk plaatsvinden, hangt af van de mate waarin producten die zilver nanodeeltjes bevatten zilver afscheiden in de vorm van zilver nanodeeltjes of in de vorm van zilverionen (opgelost zilver)^{8,9}. Natuur & Milieu heeft RIKILT verzocht een aantal textielproducten te

¹ Recommendation on the definition of a nanomaterial, 18 October 2011

(http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/commission_recommendation.pdf)

² SWP Wijnhoven, WJGM Peijnenburg, CA Herberts, WI Hagens, AG Oomen, EHW Heugens, B, Roszek, J, Bisschops, I, Gosens, D, van de Meent, S, Dekkers, WH de Jong, M van Zijverden, AJAM Sips, RE Geertsma. Nano-silver: A review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. *Nanotoxicology* 2009, 3: 109-138.

³ Chopra I. The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern? *J. Antimicrob. Chemother.* 2007, 59:587-590.

⁴ O Choi, ZQ Hu. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42: 4583-4588.

⁵ RJ Griffitt, K. Hyndman, ND Denslow, DS Barber. Comparison of molecular and histological changes in zebrafish gills exposed to metallic nanoparticles. *Toxicol. Sci.* 2009, 107: 404-415.

⁶ RJ Griffitt, J Luo, J Gao, JC Bonzongo, DS Barber. Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms. *Environ. Toxicol. Chem.* 2008, 27: 1972-1978.

⁷ Fabrega, J, Luoma, SN, Tyler, CR, Galloway, TS, Lead, JR. Silver nanoparticles: Behavior and effects in the aquatic environment. *Environment Int.* 2011, 37: 517-531.

⁸ TM Benn, P. Westerhoff. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42: 4133-4139.

onderzoeken die claimen nanozilver te bevatten met als doel het vaststellen van de aanwezigheid van nanozilver in deze producten en het bepalen van emissies van nanozilver en zilverionen door deze textielproducten tijdens het wassen.

⁹ TM Benn, B. Cavanagh, K. Hristovski, JD Posner, P. Westerhoff. *The release of nanosilver from consumer products used in the home*. J. Environ. Qual. 2010, 39: 1875-1882.

2 Monsters en methoden

2.1 Monsters

Voor het onderzoek zijn door Natuur & Milieu acht textielproducten geselecteerd en aan RIKILT verzonden. Deze producten zijn gedurende de maand juli 2011 in gesloten verpakking en in goede orde ontvangen. Alle producten zijn in duplo aangeleverd en door RIKILT voorzien van een monstercode waarmee ze gedurende het onderzoek worden geïdentificeerd. Het betreft sportkleding, sokken, ondergoed en poloshirts. Een volledig overzicht van de geselecteerde producten en de gebruikte monstercodes is vermeld in tabel 1.

Tabel 1. Productomschrijving, vermelding antibacterieel en zilver op verpakking en RIKILT codes van het eerste en tweede product.

Product omschrijving	Vermelding antibacterieel op verpakking	Vermelding zilver op verpakking	RIKILT code eerste product	RIKILT code tweede product
Sportslip dames, zwart	Ja	Ja	200271263	200271273
Sportslip dames, zwart	Ja	Ja	200271264	200271274
Sport sokken, meerdere kleuren	Ja	Ja	200271265	200271275
Sport sokken, meerdere kleuren	Ja	Nee	200271267	200271277
Sport sokken, zwart	Ja	Ja	200271268	200271278
T-shirt, geel	Ja	Ja	200271269	200271279
Onderhandschoenen, zwart	Ja	Ja	200271270	200271280
Poloshirt, blauwzwart	Ja	Ja	200271271	200271281

Na het eerste deel van het onderzoek, waarin het zilveragehalte van de textielproducten en de wijze waarop het zilver in het product is gebonden is bepaald, zijn vier producten geselecteerd voor het bepalen van emissies van zilver tijdens het wassen van deze producten.

2.2 Methoden

2.2.1 Zilveragehalte, vorm en binding aan de textielvezel

Het zilveragehalte in de producten en duplo-producten is bepaald met inductief gekoppeld plasma massa spectrometrie (ICPMS), een techniek waarmee gehalten metalen bepaald kunnen worden. Omdat de textielproducten geen homogene samenstelling hebben en uit het product een deelmonster samengesteld moet worden voor de analyse, zijn de verschillende delen van één product proportioneel (naar verhouding) bemonsterd. De deelmonsters zijn gedestruëerd volgens een standaard methode met 65% salpeterzuur waarna het gehalte zilver is bepaald in het extract. De textielproducten zijn eveneens onderzocht met scanning elektronen microscopie met energie dispersieve X-ray spectroscopie (SEM-EDX) waarmee een beeld van de deeltjes in het textielproduct kan worden verkregen. Daaruit kunnen afmeting en vorm van de deeltjes worden bepaald, evenals hoe de deeltjes aan of in de textielvezels zijn gebonden. Met EDX kan de

elementsamenstelling van een deeltje worden bepaald zodat zeker is dat het om zilverdeeltjes gaat.

2.2.2 Zilveremissies tijdens het wassen

Op basis van de aangetroffen gehalten zilver en de informatie uit de beelden van de elektronenmicroscop zijn vier producten geselecteerd voor een was procedure. Deze procedure is gebaseerd op een ISO-methode voor het uitvoeren van was testen en waarbij gebruik is gemaakt van een standaard wasmachine (Miele W2523). In de test wordt niet het gehele product gewassen en daarom is een deelmonster samengesteld door de verschillende delen van het product proportioneel te bemonsteren. Om het waswater niet verloren te laten gaan en niet in aanraking te laten komen met allerlei metalen delen in de wasmachine, worden de deelmonsters in een HD polyethyleen container gebracht waaraan een glazen kogel wordt toegevoegd om enige mechanische stress te simuleren. Aan de container wordt water en een standaard wasmiddel (Robijn Color vloeibaar) toegevoegd waarbij de dosering volgens opgave van de wasmiddel fabrikant is gevolgd. De verhouding tussen het volume van het waswater en de container bedroeg 0,3 wat vergelijkbaar is met de gebruikelijke verhouding in een wasmachine. De deelmonsters van de producten zijn één keer gewassen gedurende 45 minuten bij 40 °C en met een omwentelingsnelheid van 40 rpm. Na het wassen zijn de textieldelen verwijderd en is het waswater verzameld.

Om een indruk te krijgen van de zilveremissies nadat een artikel meerdere keren is gewassen is de wastest bij drie van de vier producten herhaald waarbij hetzelfde stuk textiel tot 10 keer na elkaar is gewassen. Na elke wasbeurt is het stuk textiel gespoeld met koud water om zilver dat bij de vorige wasbeurt is vrijgekomen maar nog in de textiel aanwezig is te verwijderen.

Van het waswater is een deel gefilterd door achtereenvolgens een 0.45 µm filter voor de verwijdering van vezels en grove deeltjes, en een Amicon Ultra centrifugaal filter voor de verwijdering van kleine deeltjes. Dit deelmonster werd geanalyseerd met ICPMS om het gehalte zilverionen te bepalen. Een tweede deelmonster van het waswater werd ontsloten met salpeterzuur en vervolgens eveneens geanalyseerd met ICPMS om het totaal zilver (de som van zilverionen en zilver deeltjes) in het waswater te bepalen. Ten slotte is een deelmonster van het waswater gefiltreerd door een 5 µm filter, verdund en geanalyseerd met ICPMS in de single particle mode. Met deze techniek kunnen afzonderlijke nanodeeltjes worden waargenomen. De methode is uitsluitend kwalitatief gebruikt om te bepalen of in het waswater zilver nanodeeltjes aanwezig zijn.

3 Resultaten

3.1 Zilvergehalte in textielproducten

Van elk product zijn twee verpakkingen ontvangen en geanalyseerd. De gehalten zilver die in de textielproducten zijn aangetroffen zijn vermeld in tabel 2. Verschillen in de gehalten zilver in twee identieke producten ontstaan doordat het zilver in de producten niet homogeen verdeeld is en doordat een deelmonster wordt genomen van het gehele product. De gemeten zilvergehalten per product variëren van 1,8 mg/kg tot 520 mg/kg. In één product (200271264) werd geen zilver aangetroffen en is het gehalte zilver daarom lager dan de bepalingsondergrens van de methode, <0,1 mg/kg. Dit resultaat is bevestigd door de analyse van een tweede verpakking van hetzelfde product (200271274). Opmerkelijk is dat op de verpakking van dit product wel geclaimd wordt dat dit product zilver bevat. Het hoogste gehalte zilver werd aangetroffen in een merk sportsokken (20271265/-275). Dit product bestaat uit meerdere kleuren en materialen en bevat als enige met zilverdeeltjes gecoate vezels (zie 3.2) in één deel van het product. De relatief grote verschillen tussen de gehalten in het eerste en tweede product ontstaan dan ook door de inhomogene verdeling van zilver in het product.

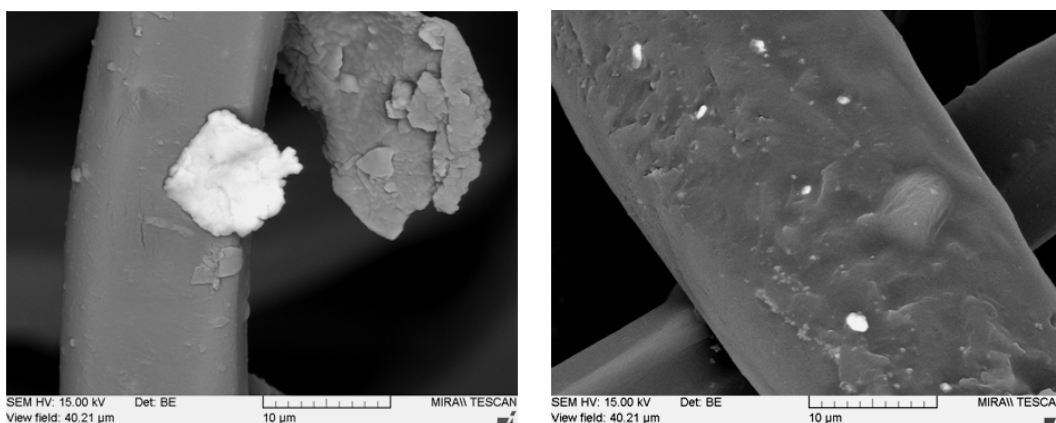
Tabel 2. Gehaltes zilver in de onderzochte textielproducten uitgedrukt in mg/kg. De bepalingsondergrens van de methode bedraagt 0,1 mg/kg. Van elk textielproduct is een tweede product onderzocht om de resultaten van de analyse van het eerste product te bevestigen.

Product omschrijving	RIKILT code eerste product	Gehalte zilver in mg/kg	RIKILT code tweede product	Gehalte zilver in mg/kg
Sportslip dames, zwart	200271263	67	200271273	50
Sportslip dames, zwart	200271264	<0,1	200271274	<0,1
Sport sokken, meerdere kleuren	200271265	520	200271275	460
Sport sokken, meerdere kleuren	200271267	1,8	200271277	2,1
Sport sokken, zwart	200271268	5,9	200271278	5,4
T-shirt, geel	200271269	23	200271279	16
Onderhandschoenen, zwart	200271270	8,0	200271280	5,2
Poloshirt, blauwzwart	200271271	2,6	200271281	6,3

3.2 Afmeting, vorm en binding van zilverdeeltjes in textielproducten

In de meeste textielproducten blijkt zilver aanwezig te zijn in de vorm van agglomeraten van zilverdeeltjes met afmetingen van 1 tot 5 µm die veelal zijn ingebed in een organische coating. De agglomeraten zelf lijken te bestaan uit zilver nanodeeltjes met afmetingen in de range van 50 tot 200 nm. In één product blijkt een vezel te zijn verwerkt waarvan het gehele oppervlak is voorzien van een coating van zilver nanodeeltjes. In één product blijkt zilver aanwezig te zijn in de vorm van zilverchloride deeltjes. Overigens blijken de meeste textielproducten vaak ook nog andere nanodeeltjes te bevatten. Titaanoxide is hiervan de meest voorkomende. De resultaten van de analyse met SEM-EDX zijn hieronder kort weergegeven.

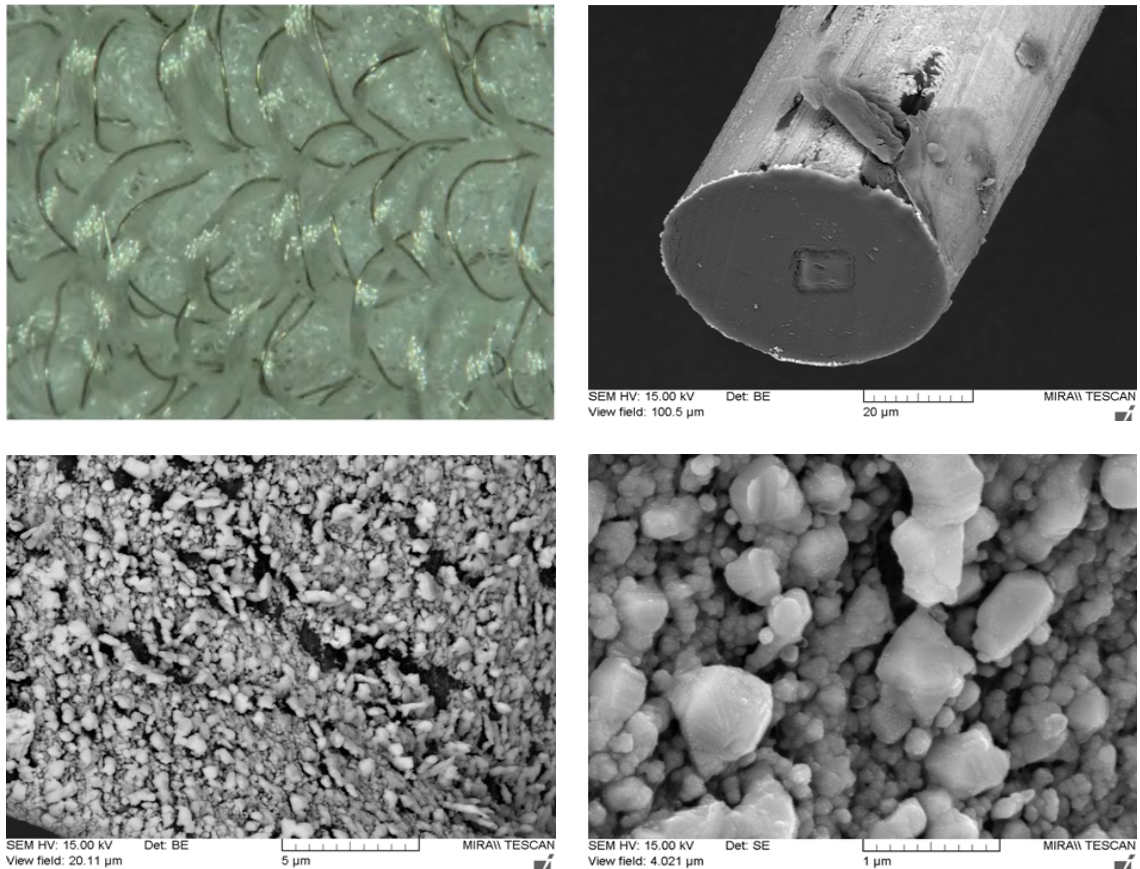
200271263: *Sportslip dames, zwart*. Op de textielvezels is zilver aanwezig in de vorm van zilverdeeltjes én in de vorm van zilverchloride deeltjes. De zilverdeeltjes hebben een deeltjesgrootte van enkele μm 's en lijken op agglomeraten van kleinere deeltjes waarvan minimaal een deel nanodeeltjes zijn. De aanwezigheid van nanodeeltjes blijkt ook uit de analyses van het waswater (zie 3.3). De aangetroffen zilverchloride deeltjes zijn 0,5 tot 2 μm groot. Zilver en zilverchloridedeeltjes zijn gefixeerd in een organisch silicium verbinding die als een coating op de textielvezels is aangebracht.



Figuur 1. Zilver (links) en zilverchloride deeltjes (rechts) zijn aan de vezel in product 200271263 te zijn gebonden door een organische coating die op de vezel is aangebracht.

200271264: *Sportslip dames, zwart*. Dit product is vanwege het lage gehalte zilver niet onderzocht met SEM-EDX.

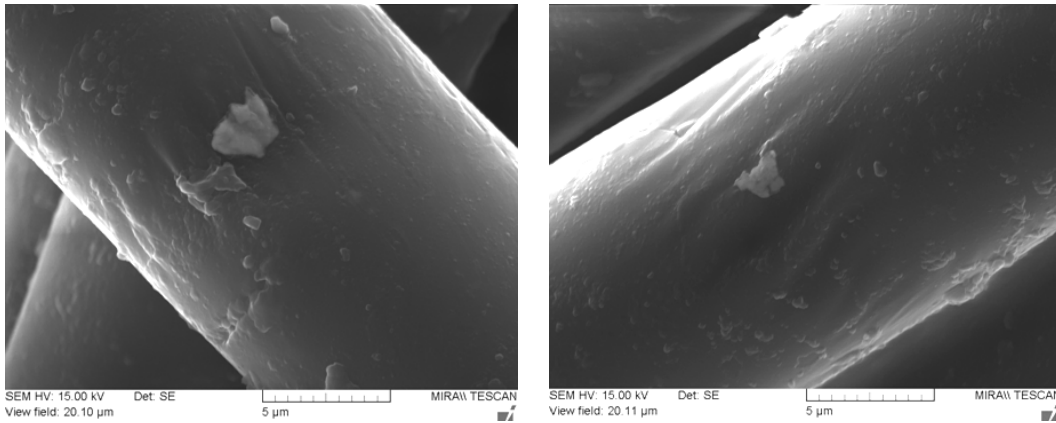
200271265: *Sportsokken, meerdere kleuren*. Op bepaalde textielvezels is een egale coating van zilverdeeltjes aangebracht. Zoals eerder vermeld lijkt dit product uit verschillende materialen te bestaan en uit de analyse blijkt dat slechts de zilver-gecoate textielvezels zich alleen aan de onderkant van de sok bevinden. De zilvercoating bestaat uit zilverdeeltjes met een deeltjesgrootte variërend van ca. 50 tot 1000 nm met een gemiddelde van circa 200 nm. Een deel van deze zilverdeeltjes is dus aan te merken als nanozilver wat ook werd bevestigd door de analyses van het waswater waarin nanozilver werd aangetroffen (zie 3.3).



Figuur 2. Lichtmicroscopische opname (vergroting 100x) van product 200271265 waarin de volledig gecoate textielvezels als "metalen draden" tussen de overige vezels zichtbaar zijn (linksboven). Daarnaast een doorsnede van een vezel waaruit blijkt dat op de buitenzijde een egale coating van zilverdeeltjes is aangebracht (rechtsboven). Daaronder twee detailopnamen van de zilvercoating die op de vezels is aangebracht.

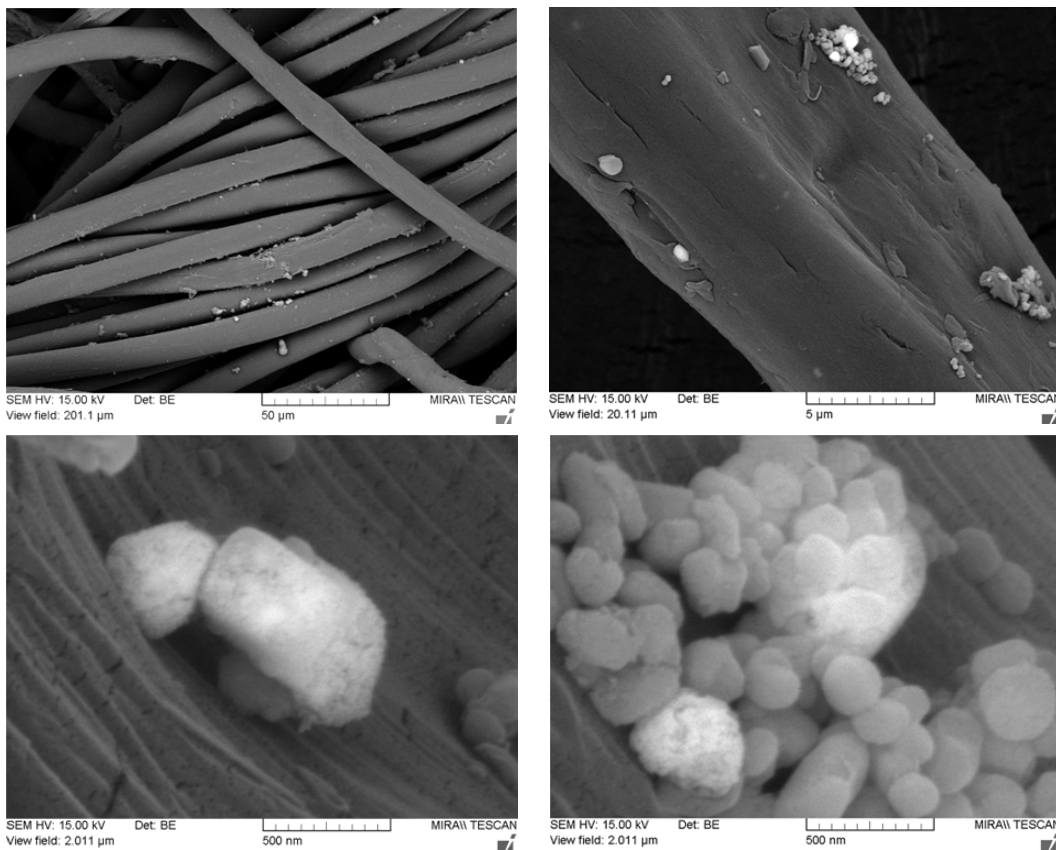
RIK 271267: Sportsokken, zwart. Dit product bevat zilverdeeltjes met een deeltjesgrootte van 1 tot 5 μm . Uit de SEM beelden blijkt dat het gaat om agglomeraten die zijn opgebouwd uit zilver nanodeeltjes met een met een diameter van 50 tot 100 nm die bij elkaar worden gehouden door een suspensie of coating. Met een zogenaamde lijnanalyse kon worden vastgesteld dat het een organische coating betreft, waarschijnlijk een polymeer, dat geen silicium lijkt te bevatten.

200271268: Sportsokken, zwart. De sokken bevatten zilverdeeltjes met een deeltjesgrootte van 2 tot 5 μm . Evenals bij de vorige producten zijn dit agglomeraten die zijn opgebouwd uit zilver nanodeeltjes met een diameter van 50 tot 200 nm, en die bij elkaar worden gehouden door een coating die op de vezels is aangebracht. Uit verdere analyse lijkt de coating een organische silicium coating te zijn, mogelijk polydimethylsiloxanen (PDMS).



Figuur 3. Zilverdeeltjes op textielvezels in product 200271268. Duidelijk is hier ook de organische coating te zien die op de vezel is aangebracht en waarin de zilverdeeltjes lijken te zijn vastgezet.

200271269: T-shirt, geel. Alle textielvezels zijn voorzien van zilverdeeltjes die voornamelijk blijkt te bestaan uit zilverchloride deeltjes met een brede grootteverdeling tussen de 50 en 1000 nm. Minimaal een deel van deze deeltjes zijn dus volgens de definitie nanodeeltjes en dat wordt ook bevestigd door de resultaten van de analyses van het waswater (zie 3.3).

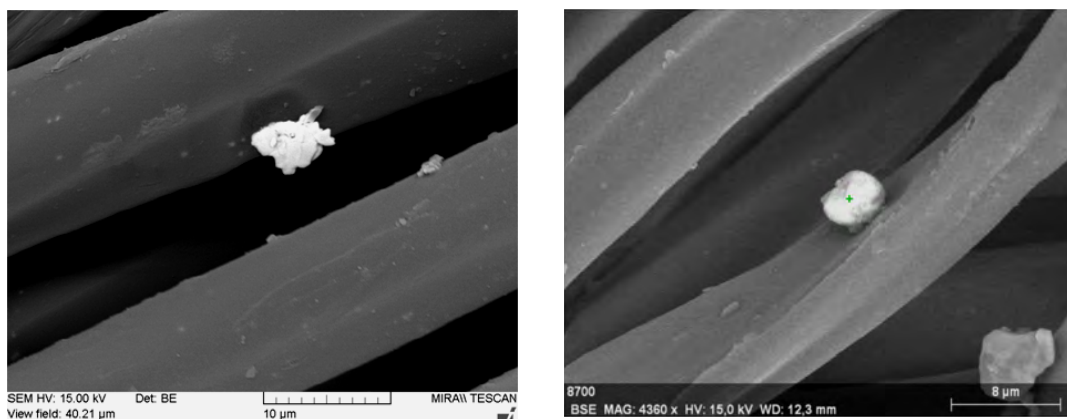


Figuur 4. Zilverchloride deeltjes op textielvezels in product 200271269. De bovenste twee foto's tonen de vezels met daarop de zilverchloride deeltjes. De foto linksonder toont individuele zilverchloride deeltjes terwijl de foto rechtsonder niet alleen zilverchloride deeltjes laat zien maar ook titaanoxide deeltjes (de iets kleinere en donkerder grijze deeltjes).

Er zijn ook enkele zilverdeeltjes aangetroffen maar deze hebben een deeltjesgrootte van enkele μm 's, dus zeker geen nanodeeltjes. Naast zilver nanodeeltjes bevat het product een nog veel groter gehalte titaanoxide nanodeeltjes, waarschijnlijk als een beschermende factor tegen zonlicht.

200271270: Onderhandschoenen, zwart. Dit product bevat zilverdeeltjes met een deeltjesgrootte van 2 tot 5 μm . De beelden gaven geen uitsluitsel of het hier om massieve deeltjes of om agglomeraten van kleinere deeltjes ging. Daarom wordt aangenomen dat het hier niet om nanodeeltjes gaat.

200271271: Poloshirt, blauwzwart. Vergelijkbaar met eerdere producten, zilver wordt aangetroffen als deeltjes zilver met een deeltjesgrootte van enkele μm 's. Deze deeltjes lijken te bestaan uit agglomeraten van zilver nanodeeltjes met afmetingen van circa 100 nm. De analyses van het waswater bevestigden de aanwezigheid van zilver nanodeeltjes in dit product (zie 3.3). Terwijl in vorige monsters de zilverdeeltjes leken te zijn gebonden in een organische coating lijkt dat hier niet of veel minder zichtbaar het geval.



Figuur 5. Zilverdeeltjes op textielvezels in product 200271271. Deze deeltjes lijken niet ingebed te zijn in een organische coating.

3.3 Zilveremissies door het wassen van textiel met zilver nanodeeltjes

De productie en het gebruik van producten die zilver nanodeeltjes bevatten kan leiden tot emissies van zilver naar het milieu. Zilver kan in dat geval geëmitteerd worden in de vorm van zilverionen (opgelost zilver waaraan veelal de antibacteriële werking wordt toegeschreven), zilver nanodeeltjes (nanozilver waarin we in dit onderzoek geïnteresseerd zijn), en grotere zilver deeltjes of agglomeraten van zilver nanodeeltjes (zie 3.2). In het geval van de toepassing van nanozilver in textiel kan zilver in het milieu komen door emissies via het waswater. In welke mate dat het geval is, is onderzocht door deelmonsters van de textielproducten te wassen en het waswater te onderzoeken op het gehalte opgelost zilver (zilverionen) en het gehalte totaal-zilver (de som van zilverionen, zilver nanodeeltjes en overige zilverdeeltjes). Het verschil tussen de gehalten totaal-zilver en zilverionen geeft dus het gehalte zilver dat in de vorm van nanodeeltjes, agglomeraten van nanodeeltjes of grotere deeltjes vrijkomt tijdens het wassen. Op grond van het zilver gehalte in het product en de beelden van de elektronenmicroscopie zijn vier textielproducten geselecteerd voor het onderzoek naar emissies door wassen. Deze selectie is

uiteraard niet representatief voor het gemiddelde van de geselecteerde producten, maar is erop gericht producten waarvan mogelijk emissies te verwachten zijn te identificeren. De resultaten van de metingen zijn vermeld in tabel 3.

Tabel 3. Emissies van zilverionen (opgelost zilver) en totaal-zilver door de onderzochte textielproducten naar het waswater na één keer wassen. De resultaten zijn uitgedrukt in mg zilver per kg product.

RIKILT code product	Gemiddeld zilver gehalte in mg/kg product	Zilveremissies naar het waswater		
		Emissie van zilverionen in mg/kg product	Emissie totaal-zilver in mg/kg product	Emissie totaal-zilver als percentage zilver in het product
200271273	59	0,32	1,0	2%
200271275	490	5,2	7,7	2%
200271279	20	0,42	3,7	19%
200271281	4,5	0,14	1,9	42%

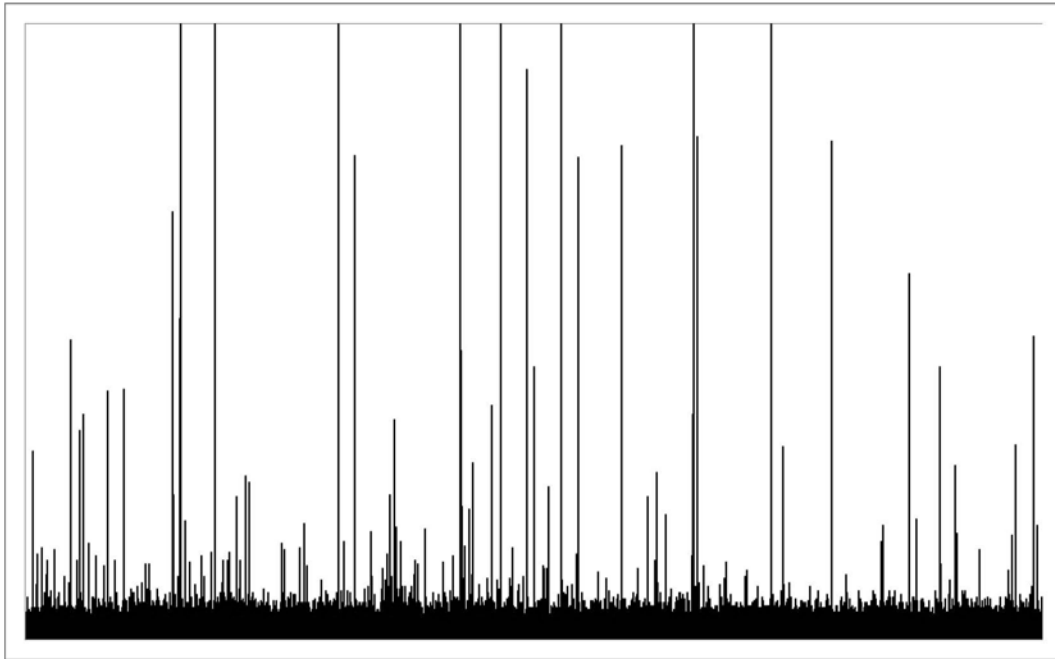
Uit het resultaat blijkt dat er inderdaad sprake is van emissies van zilver tijdens het wassen, zowel van zilverionen als van zilverdeeltjes. Opvallend is de relatief hoge emissie van zilverionen door product 200271275. Omdat 200271275 het product is dat textielvezels bevatte die over het hele oppervlak voorzien waren van een laag zilver nanodeeltjes is een hoge emissie van zilverionen te verwachten, het zilver oppervlak is immers groot. Verder valt op dat de totaal-zilver emissie van monster 200271281 relatief hoog is ten opzichte van de andere monsters. Een emissie van 1,9 mg/kg product bij een zilveragehalte van 4,5 mg/kg product betekent dat 42% van het in het product aanwezige zilver bij de eerste keer wassen verloren gaat via het waswater. Dit resultaat wordt ondersteund door de resultaten van de SEM-EDX analyse. Terwijl de zilverdeeltjes in de meeste producten aan de vezels waren gebonden door een organische coating op de vezel, lijken de zilverdeeltjes in product 200271281 (figuur 5) veel minder duidelijk te zijn gebonden aan de vezel. Ter vergelijking de emissie van totaal-zilver in product 200271273 en -275 is circa 2%, en die van product 200271279 circa 19% van het totaal gehalte zilver in het product. Overigens moet daarbij worden bedacht dat ondanks deze lagere percentages de totaal-zilver emissies door producten 200271275 en -279 uiteraard hoger is dan die van product 200271281 doordat het gehalte zilver in beide eerstgenoemde producten hoger is.

Drie van de producten in tabel 3, producten 200271275, -279 en -281, zijn tien keer gewassen om te bepalen hoe de zilveremissies bij meerdere keren wassen veranderen. Uit de resultaten in tabel 4 blijkt dat de zilveremissies bij opeenvolgende wasbeurten afnemen. In product 200271275 neemt de emissie slechts langzaam af, waarschijnlijk omdat dit product een hoog zilveragehalte in de vorm van een vezel die is gecoat met zilver nanodeeltjes. Door dit grote zilver oppervlak neemt de zilveremissie ook na meerdere wasbeurten niet zoveel af. In de producten 200271279 en -281 nemen de emissies veel sneller af, zilverdeeltjes die minder goed zijn gebonden zijn na tien wasbeurten kennelijk verloren gegaan. Dit betekent echter ook dat de emissie van de antibacteriële zilverionen, het doel van de toevoeging van nanozilver in textiel, niet meer plaats vindt. Aan het cumulatief percentage in tabel 4 kan goed worden afgelezen hoeveel van het oorspronkelijk aanwezige zilver door wassen uit het product is verwijderd. In het geval van product 200271275 is na tien wasbeurten 11% van het oorspronkelijk aanwezige zilver verdwenen, in product 200271281 is dat na diezelfde tien wasbeurten echter al 100%.

Tabel 4. Zilveremissies door textielproducten naar het waswater na één, twee, vier en tien keer wassen. De resultaten zijn uitgedrukt in mg zilver per kg product in de betreffende wasbeurt, en als een cumulatief verlies van zilver uit het product na het genoemde aantal wasbeurten.

RIKILT code product	Aantal keren gewassen	Emissie van zilver naar het waswater in mg/kg product in genoemde wasbeurt	Berekend cumulatief verlies van zilver uit het product na genoemd aantal wasbeurten
200271275	1	7,7	2%
	2	7,2	3%
	4	5,7	6%
	10	3,6	11%
200271279	1	3,7	19%
	2	2,2	30%
	4	0,5	38%
	10	0,1	44%
200271281	1	1,9	42%
	2	1,0	63%
	4	0,6	82%
	10	0,2	100%

Tenslotte zijn de vier textielproducten in tabel 3 onderzocht met single particle ICPMS, een analysetechniek waarmee individuele nanodeeltjes kunnen worden waargenomen. Analyse van het waswater van de vier textielproducten laat zien dat hierin inderdaad zilver nanodeeltjes voorkomen. Dit wordt geïllustreerd in figuur 6 waarin het resultaat van de single particle ICPMS analyse van het waswater van product 200271275 is weergegeven. Elke piek in deze scan vertegenwoordigt de detectie van één zilver nanodeeltje. Het aantal pieken zegt iets over de concentratie nanodeeltjes, de hoogte van de pieken is een maat voor de afmetingen van de deeltjes. Kleinere pieken geven de aanwezigheid van kleinere deeltjes aan terwijl de donkere band onder in figuur 6 een maat is voor de aanwezigheid van zilverionen. In dit onderzoek is de techniek alleen ingezet om de aanwezigheid van zilver nanodeeltjes in het waswater aan te tonen, er wordt geen uitspraak gedaan over de gehalten ervan. Ook in het waswater van de andere drie producten werden met dezelfde techniek nanodeeltjes aangetoond.



Figuur 6. sp-ICPMS scan van het waswater van product 200271275. De aanwezigheid van pieken in de scan is een bevestiging van de aanwezigheid van zilver nanodeeltjes in het waswater. De donkere band onderin de figuur wordt gevormd door zilverionen die eveneens in het waswater aanwezig zijn.

4 Conclusies

Uit de resultaten van het onderzoek naar acht textielproducten waarvan er zeven vermelden dat ze antibacterieel zilver bevatten, blijkt dat zes van deze producten inderdaad zilver nanodeeltjes en/of deeltjes bevatten. Een zevende product bevat eveneens zilver nanodeeltjes maar dit wordt niet op de verpakking vermeld. Een achtste product claimt op de verpakking wel zilver te bevatten maar uit de analyse van twee verschillende verpakkingen van hetzelfde product blijkt dat niet het geval te zijn. De zilveragehaltes in de producten variëren van 1,8 tot 520 mg/kg. Deze deeltjes worden veelal als agglomeraten van zilver nanodeeltjes op de textielvezels aangetroffen met afmetingen van enkele micrometers en lijken met een organische coating op de textielvezel te zijn gefixeerd. In één product (het product met het hoogste gehalte zilver) blijkt een speciale "zilvervezel" aanwezig te zijn waarvan het gehele oppervlak is bedekt met zilver nanodeeltjes. In één product blijken de nanodeeltjes niet te bestaan uit zilver, maar uit zilverchloride.

Uit de wastest blijkt dat de vier geselecteerde producten allen zilverionen, zilver nanodeeltjes, agglomeraten van zilver nanodeeltjes, of grotere zilver deeltjes naar het waswater emitteren. De totale zilveremissies bij het wassen variëren van 1,0 tot 7,7 mg/kg product en lijken afhankelijk te zijn van het zilveragehalte in het textielproduct en van de mate waarin de zilver deeltjes aan de textielvezel zijn gebonden. Bij producten waarbij de zilver deeltjes in een coating waren gefixeerd, kwam 2% tot 19% van het zilver in het product bij de eerste keer wassen in het waswater terecht. Bij een product waar de fixering van het zilver visueel minder goed lijkt te zijn was dat 42%. Bij het meerdere keren wassen van een en hetzelfde product nemen de zilveremissies bij volgende wasbeurten af. Na tien keer wassen van drie textielproducten blijkt dat respectievelijk 11%, 44% en 100% van de hoeveelheid zilver die oorspronkelijk in het product aanwezig was in het waswater terecht is gekomen.

RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid is onderdeel van de internationale kennisorganisatie Wageningen UR (University & Research centre). RIKILT doet onafhankelijk onderzoek naar de veiligheid en kwaliteit van voedsel. Het instituut is gespecialiseerd in de detectie, identificatie, functionaliteit en (mogelijk schadelijke) effectiviteit van stoffen in voedingsmiddelen en diervoeders.

RIKILT adviseert nationale en internationale overheden bij het vaststellen van normen en analyse-methoden. Ook tijdens incidenten en voedselcrises staat RIKILT 24 uur per dag en zeven dagen in de week paraat.

Het Wageningse onderzoeksinstituut is het nationaal referentielaboratorium (NRL) voor melk, genetisch gemodificeerde organismen en vrijwel alle chemische stoffen, en het Europees referentielaboratorium (EU-RL) voor stoffen met hormonale werking.

RIKILT maakt deel uit van verschillende nationale en internationale expertisecentra en netwerken. Het grootste deel van onze opdrachten voeren wij uit voor het ministerie van Economische Zaken, Landbouw & Innovatie en de nieuwe Voedsel en Waren Autoriteit. Andere opdrachtgevers zijn de Europese Unie, de European Food Safety Authority (EFSA), buitenlandse overheden, maatschappelijke organisaties en bedrijven.

Meer informatie: www.rikilt.wur.nl

