

1. Sitzung der BfR-Kommission Bedarfsgegenstände, Schwerpunkt Textilien und Leder

Bericht vom 9. Dezember 2008

Nach der Gründung der Bedarfsgegenständekommission am BfR im Jahr 2008 hat die Kommission erstmals den ad hoc Ausschuss „Textilien und Leder“ einberufen. Der Ausschuss führt die Arbeiten des bisherigen Arbeitskreises Textilien, der sich in zwölf vorangegangenen Sitzungen mit der gesundheitlichen Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbstoffen befasst hat, fort. Der Themenkreis wurde jedoch aufgrund verwandter Problemstellungen um die Produktgruppe Leder erweitert. Der Ausschuss „Textilien und Leder“ tagte erstmalig am 9. Dezember 2008.

1 Einleitung

Auf seiner ersten Sitzung am 9. Dezember 2008 informierte sich der ad hoc Ausschuss „Textilien und Leder“ über die REACH-Verordnung und den Stand des Rechtsetzungsverfahrens für eine Beschränkung von Chrom(VI) in Leder. Zudem wurden Forschungsergebnisse und Berichte aus den Bereichen Toxizität und Mutagenität von Farbstoffen vorgestellt. Aus aktuellem Anlass wurde über das Auftreten von Azoverbindungen in den analytischen Nachweisverfahren bei bestimmten Pigmenten berichtet und eine Studie zur Expositionsabschätzung bei biozid-imprägnierter Bekleidung vorgestellt. Weiterhin wurde eine mögliche gesundheitliche Gefährdung durch antimonhaltige Fasern eingehend erörtert, und es standen Fragen des Vollzugs der BedarfsgegenständeVO im Hinblick auf Textilien zur Diskussion. Zu den einzelnen Punkten ergab sich nachfolgender Sach- und Diskussionsstand.

2 REACH im Bereich der textilen Produktionskette

Seit dem 1. Juni 2007 ist die Verordnung EG/1907/2006 vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe, kurz REACH genannt, in Kraft. Danach unterliegen Hersteller von Stoffen der Pflicht, ihre Stoffe unter Angabe der Stoffeigenschaften, der Verwendung und sicherer Anwendungsbedingungen registrieren zu lassen, wenn die Herstellung 1 t pro Jahr überschreitet. In Abhängigkeit von Gefährlichkeitsmerkmalen bedürfen die Stoffe ggf. einer Zulassung. Der Umfang der nachzuweisenden Eigenschaften ist wiederum an Mengenschwellen und Gefährlichkeitsmerkmale gebunden. Die Verordnung gibt Fristen für die Vorlage der erforderlichen Nachweise vor, wenn die Stoffe im Rahmen einer Vorregistrierung bis zum Stichtag 1. Dezember 2008 gegenüber der zuständigen Behörde benannt wurden. Formulierer und Verwender können zur Erfüllung ihrer Pflichten (i. d. R. Berichtspflichten) bei der späteren Registrierung auf Angaben der Hersteller zurückgreifen, sofern der Anwendungsbereich dort erfasst ist. Die genannten Pflichten gelten, mit unten genannten Einschränkungen, auch für Stoffe in Erzeugnissen. Bei Importen von chemischen Substanzen aus Nicht-EU-Staaten werden die Importeure in die Pflicht der Hersteller genommen.

Neben den Grundzügen der REACH-Verordnung wurden in der Sitzung die daraus abzuleitenden Pflichten für den Bereich der textilen Produktionskette innerhalb der EU erläutert. Im Einzelnen sind die Hersteller von Fasern, Textilhilfs-, Farb- und Ausrüstungschemikalien, die Hersteller von Zubereitungen (Formulierer) und die nachgeschalteten Anwender in Spinnereien, Webereien und in der Textilveredelung betroffen.

Um die Registrierungsprozeduren möglichst kostengünstig, insbesondere unter Vermeidung von Doppelarbeit, zu gestalten, hat unter erheblicher Mitwirkung der Textilverbände eine

weitgehende Kommunikation zwischen Herstellern und nachgeschalteten Anwendern über verwendete Stoffe und Einsatzbereiche stattgefunden, bzw. findet weiterhin statt. Zudem wurden breite Standardszenarien für Risikominderungsmaßnahmen und zur Exposition erarbeitet. Eine spezielle Textil-Arbeitsgruppe der Industrie befasst sich derzeit mit den Stoffen, die als so genannte SVHC-Stoffe (substances of very high concern) für die Textilproduktion relevant werden. Für diese Stoffe, gegen deren Verwendung aufgrund ihrer besonders gefährlichen Eigenschaften Bedenken bestehen und für die eine Zulassungspflicht erwogen wird (sog. Kandidatenliste) oder für die bereits eine Zulassungspflicht besteht (Anhang XIV der VO), wird geprüft, ob sich Ersatzstoffe anbieten. Bereits bei einer Aufnahme der Stoffe in die Kandidatenliste bestehen weitergehende Berichtspflichten und eine Informationspflicht gegenüber den Abnehmern. Überschreitet der Gehalt dieser gefährlichen Stoffe im Produkt 0,1 %, ist zudem die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) zu unterrichten.

Für textile Erzeugnisse gelten neben den bisherigen Stoffverbotsregeln und den Vorgaben des § 30 LFGB die Registrierungspflichten der REACH-VO, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind: Ein Stoff überschreitet in den pro Jahr und pro Importeur eingeführten Erzeugnissen die Menge von 1 t, und der Stoff wird unter normalen oder vernünftigerweise vorhersehbaren Bedingungen freigesetzt. Die Registrierungspflicht entfällt, wenn der Stoff bereits für den jeweiligen Verwendungszweck registriert ist.

Wenn in den Erzeugnissen ein SVHC-Stoff, aufgeführt im Anhang XIV der REACH-VO, in einer Menge von insgesamt mehr als 1 t pro Jahr und pro Produzent oder Hersteller enthalten und der Stoff in einer Konzentration von mehr als 0,1 % (w/w) vorliegt, ist die Europäische Chemikalienagentur zu unterrichten. Informationspflichten bestehen bei SVHC-haltigen Erzeugnissen auch gegenüber den Kunden und Endverbrauchern.

Während bei in der EU hergestellten textilen Erzeugnissen der Informationsfluss über die stoffliche Zusammensetzung in der textilen Kette sichergestellt werden kann, könnte dies bei Importen aus Drittländern erhebliche Probleme bereiten. Um die aus der REACH-VO resultierenden Pflichten erfüllen zu können, empfehlen die Textilverbände den Importeuren als eine Maßnahme entsprechende Informationspflichten im Rahmen von Lieferbedingungen festzuschreiben.

3 Änderung der BedarfsgegenständeVO im Hinblick auf den Chrom(VI)-Gehalt in Lederwaren

Chrom(VI) gilt als sehr starkes Allergen und führt bei sensibilisierten Personen häufig zu schwerwiegenden Kontaktekzemen. Zur Gerbung von Leder wird überwiegend Chrom(III) eingesetzt, aus dem durch Oxidation Chrom(VI) entstehen kann. In verschiedenen Monitoring-Untersuchungen wurden in Lederwaren z.T. erhebliche Chrom(VI)-Gehalte festgestellt. Der Gesetzgeber beabsichtigt deshalb, im Rahmen der BedarfsgegenständeVO eine möglichst weitgehende Beschränkung von Cr(VI) für Bedarfsgegenstände und Spielwaren aus Leder einzuführen. Voraussetzung dafür ist, dass ein Analyseverfahren mit hinreichend niedriger Nachweisgrenze in die Amtliche Sammlung nach §64 LFGB aufgenommen wird. Zwar wird ein Verfahren zur Cr(VI)-Bestimmung in der DIN EN 17075 beschrieben, doch wurde die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens bei der Nachweisgrenze von 3 mg/kg experimentell nicht hinreichend belegt. Deshalb wurde mit der Methode erneut ein Ringversuch durchgeführt, bei dem Lederproben mit einem Cr(VI)-Gehalt zwischen 0,5 mg/kg und 5,5 mg/kg Leder analysiert wurden. Die statistische Auswertung ergab, dass das Verfahren für gemahlene und ungefärbte Lederproben im Bereich von 2 mg/kg Leder hinreichend exakt ist und falsch negative Ergebnisse oberhalb dieses Bereichs im Rahmen der statistischen Sicherheit auszuschließen sind. Für ungemahlene und gefärbte Lederproben ergibt sich un-

ter Berücksichtigung der Messunsicherheit eine höhere Nachweisgrenze. Die Methodenbeschreibung wurde inzwischen in die Amtliche Sammlung nach §64 LFGB aufgenommen. Ein Entwurf einer 18. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung liegt ebenfalls vor. In der Verordnung ist gefordert, dass mit dem beschriebenen Analyseverfahren Chrom(VI) nicht nachweisbar sein darf und somit eine Konzentration von 3 mg Chrom(VI) pro kg Leder nicht überschritten wird.

4 Freisetzung aromatischer Amine aus bestimmten organischen Pigmenten für den Textildruck

Untersuchungen bei einem Farbmittelhersteller ergaben, dass aus bestimmten im Textildruck verwendeten Pigmenten aromatische Amine freigesetzt werden können. Es handelt sich dabei um C.I. Pigment Orange 34 und C.I. Pigment Orange 13, jeweils in Kombination mit C.I. Pigment Schwarz 7. Freigesetzt werden erhöhte Mengen an 3,3'-Dichlorbenzidin (DCB), wodurch der Grenzwert von 30 mg/kg in Textilien nach BedarfsgegenständeVO deutlich überschritten werden kann. Die Freisetzung erfolgt insbesondere, wenn die Pigmente vor dem Druck gemischt wurden, in geringerem Maße aber auch bei gravurbedingten Überfällen der einzelnen Pigmente. Nachdem andere Farbmittelhersteller die Freisetzung bestätigten, wurde in den Sicherheitsdatenblättern der Orange-Pigmente auf den Sachverhalt hingewiesen.

In weitergehenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Freisetzung des DCB's direkt in den Tests nach EN14362 durch das Reduktionsmittel erfolgt. Die DCB-Bildung war weniger von der Menge der Orange-Pigmente abhängig als vielmehr von der des Schwarzpigments. Vergleichende Untersuchungen ergaben, dass unterschiedliche Schwarzpigmente eine unterschiedlich starke Freisetzung bewirkten. Gegenwärtig wird angenommen, dass an der Oberfläche der Schwarzpigmente eine reduktive katalytische Spaltung der Orangepigmente auftritt. Während mit Pigment Orange 13 unabhängig von Menge und Art des Schwarzpigments immer erhöhte Freisetzungen erfolgten, kann der Grenzwert mit Pigment Orange 34 und geringen Mengen an Schwarzpigment eingehalten werden.

5 Genotoxisches und zytotoxisches Potenzial von Azofarbstoffen

Aus einer Reihe von Azofarbstoffen können mutagene aromatische Amine durch reduktive Spaltung entstehen. Der Frage, in welchem Maße Azofarbstoffe aus gefärbten Textilien migrieren und auch die mutagenen Amine freisetzen, wird in einem Forschungsprojekt des BfR nachgegangen. Exemplarisch wurden drei Azofarbstoffe (DB 14, DO 3, AR 1) als Modellverbindungen und ihre korrespondierenden Amine sowie Eluate aus Textilgeweben (Acetat, Polyamid, Polyester) mit unterschiedlicher Farbsättigung auf mutagene Eigenschaften (Ames-Test, *in vitro*-Mikrokerntest) geprüft. Erste Ergebnisse belegen, dass insbesondere bei intensiven Färbungen mit unzureichenden Farbechtheiten unter den Testbedingungen aus einzelnen Gewebearten Substanzmengen mit einem erheblichen mutagenen Potenzial freigesetzt werden.

6 Penetration von Textilfarbstoffen in die Haut *in vivo*

Bei dermalen Exposition stellt die Haut eine erhebliche Barriere dar. Zwar liegen zur Penetration von Farbstoffen in und durch die Haut eine Reihe von *in vitro*-Untersuchungen vor, doch lassen diese nicht immer Rückschlüsse auf die Situation *in vivo* zu. Vorgestellt wurde ein Verfahren, mit dem die Migration von applizierten Farbstoffen in Tiefenprofilen sowohl *in vitro* als auch *in vivo* quantitativ erfasst werden kann. Die Methode beruht auf der schichtweisen Abhebung („Abriss“) der Hornzellen mit Klebestreifen („stripping“) und der anschließenden

quantitativen Analyse des in die Zellschichten eingedrungenen Farbstoffs. Als Probenmaterial wurden mit einem fluoreszierenden Farbstoff (Leuchtgelb 10 G) gefärbte Textilproben sowie Schweißextrakte unterschiedlichen pH-Wertes eingesetzt. Aus analytischen Gründen wurden überfärbte, ausblutende Textilien verwendet. Erste Untersuchungen an Probanden mit applizierten Textilproben zeigen, dass nach dreißigminütiger sportlicher Aktivität und starkem Schwitzen etwa doppelt soviel Farbstoff in die Hornzellenschicht migrierte wie nach zwölfstündiger Exposition bei Probanden ohne besondere körperliche Aktivität.

7 Gesundheitliche Bewertung einer Permethrin-Ausrüstung von Kampfanzügen der Bundeswehr

Kampfanzüge der Bundeswehr werden bei Auslandseinsätzen der Soldaten in manchen Ländern mit Bioziden gegen Arthropoden („Vektoren“) ausgerüstet. Für die Ausrüstung mit Permethrin ist ein Coating-Verfahren entwickelt worden, bei dem der Wirkstoff relativ fest am Textil gebunden ist. Das BfR war gebeten worden, die gesundheitlichen Risiken für die Träger der Uniformen zu bewerten. Grundlage der Bewertung war eine Studie der Bundeswehr, bei der im Rahmen eines Biomonitorings die renale Ausscheidung von Metaboliten des Permethrins über 24 Std. in einer Kohorte von Soldaten nach dem Tragen der Uniformen gemessen worden war. Unter Annahme üblicher Standards für Körpergewicht und exponierte Oberfläche konnte anhand der erhobenen Daten die interne und externe Exposition abgeschätzt werden. Den Berechnungen zufolge betrug die tägliche Aufnahme des Permethrins ein Fünftel des ADI-Wertes. Die hautflächenbezogene Dosis lag etwa hundertfach niedriger als die Dosis, bei der Parästhesien zu erwarten sind.

8 Priorisierung von Textilfarbstoffen hinsichtlich ihres gesundheitlichen Risikopotenzials

Beim Schweizer Bundesamt für Gesundheit (BAG) ist eine Datenbank im Aufbau, in der bislang 1980 Textil-Farbstoffe erfasst sind. Das Stoffinventar umfasst zudem die wichtigsten physiko-chemischen Daten und, sofern in der Literatur vorhanden, experimentelle toxikologische Daten zu den verschiedenen Endpunkten. Von nur etwa 300 Textilfarbstoffen konnten experimentelle Toxizitätsdaten gefunden werden. Bei Datenmangel wurden letztere, wenn möglich, durch SAR-Betrachtungen nach verschiedenen Modellen ergänzt. Nach differenzierter Betrachtung der möglichen Exposition fließt diese zusammen mit Faktoren für die Toxizität und die Einsatzhäufigkeit in einen Algorithmus ein, der einen Prioritätsindex für gesundheitliche Risiken wiedergibt. Mit Hilfe dieses Modells lassen sich die Farbstoffe insgesamt drei Prioritätsgruppen zuordnen. Damit ist eine Aufschlüsselung nach anwendungstechnischen Gesichtspunkten oder chemischen Grundstrukturen möglich. Für eine Auswahl von Farbstoffen der höchsten Priorität soll eine Detailauswertung folgen. Insgesamt sollen die Ergebnisse der Prioritätensetzung mit den betroffenen Kreisen eingehend diskutiert werden.

9 Konzeption eines Forschungsvorhabens zur Klärung von Textilallergien

Obwohl eine Reihe von Textilfarbstoffen als allergen wirksam identifiziert wurden und deshalb in Bekleidungstextilien nicht mehr verwendet werden sollen, treten immer noch Fälle von Dermatitis auf, die mit dem Tragen von Textilien in Verbindung gebracht werden. Der Nachweis eines Zusammenhangs zwischen dem Tragen eines Textils und dem Auftreten der Dermatitis gestaltet sich in der Praxis oft schwierig, da häufig Referenzmaterialien zur epikutanen Testung sowohl vom gebrauchten Bekleidungsstück als auch in Form von Reinsubstanzen oder Textileluaten fehlen. Zudem mangelt es oft an der Bereitschaft der Patienten, sich Folgeuntersuchungen zu unterziehen. Von Seiten des Informationsverbundes dermato-

logischer Kliniken wird deshalb ein Forschungsvorhaben vorgeschlagen, das auf strenger Auswahl kooperationsbereiter Patienten mit Verdacht auf textilbedingte Dermatitis und enger Zusammenarbeit mit der ETAD, die Referenzmaterialien zur Verfügung stellen soll, beruht. Es wird erwartet, dass sich in dem Vorhaben weitere allergen wirkende Substanzen identifizieren lassen.

10 Antimon in Polyesterfasern

Die Verwendung von Diantimontrioxid (Sb_2O_3) als Katalysator bei der Synthese von Polyesterfasern wirft die Frage nach einer Exposition und möglichen Gefährdung der Verbraucher durch das Tragen von Polyestertextilien auf. Die Exposition erfolgt primär durch Hautkontakt mit Bekleidungsgegenständen. Eine weitere Exposition ist aber auch durch Abrieb der Fasern oral und inhalativ möglich. Nach Informationen der Industrievereinigung Chemiefaser e.V. beträgt die mittlere Konzentration des Schwermetalls im Polyester etwa 250 ppm. Der weitaus überwiegende Teil ist kovalent in der Polymermatrix gebunden.

In Extraktionsversuchen nach der Prüfvorschrift des Öko-Tex 100-Standard wurden im Mittel 15 mg Antimon/kg Polyester-Textil mit saurer Schweißlösung eluiert.

Modellrechnungen unter Annahme, dass das gesamte Diantimontrioxid eluierbar ist, ergaben bei einer Textilprobe mit einer Fläche von 1 m^2 , einem Gewicht von 100 g und 24-stündigem Hautkontakt eine äußere Exposition der Haut mit $15 \mu\text{g Sb}_2\text{O}_3$ pro cm^2 und Tag bzw. mit 1,5 mg Sb_2O_3 pro Tag insgesamt. Nach etwa 17 Tagen wäre die Textilprobe frei von Diantimontrioxid.

Wird der in einem Risk Assessment Report der EU (RAR, 2008) genannte dermale Resorptionswert von 0,24 % zugrunde gelegt, errechnet sich eine tägliche Aufnahme durch die Haut von $3,6 \mu\text{g Sb}_2\text{O}_3$ für den Körper insgesamt. In dem Report der EU wird für die akute dermale Toxizität ein LD_{50} von 8300 mg Sb_2O_3 pro kg Körpergewicht angegeben. Nach Auffassung des Ausschusses ergibt sich damit für die akute dermale Toxizität ein hinreichender Sicherheitsfaktor zwischen innerer Exposition und toxischer Wirkung. Hautirritationen sind bei der errechneten maximalen äußeren Exposition nicht zu erwarten; bei beruflich exponierten Personen wurden auch bei einer Belastung von $50 \mu\text{g Sb}_2\text{O}_3$ pro cm^2 keine Effekte beobachtet.

Die im Standardszenario verwendete Textilprobe von 1 m^3 und einem Flächengewicht von 100 g/m^3 enthält insgesamt 25 mg Sb_2O_3 . Bei der im EU-RAR angenommenen GesamtabSORPTION von unter 1 % und der dort angeführten LD_{50} von 20.000 mg/kg Körpergewicht für die akute orale Toxizität ist auch durch orale Exposition keine Schädigung zu erwarten. Gleiches gilt für die inhalative Exposition über Stäube, die in geringen Mengen durch Abrieb entstehen können. Im Report der EU wird für die akute inhalative Toxizität ein LD_{50} -Wert von mehr als 5200 mg pro m^3 in der Atemluft angegeben.

Der TDI-Wert für Antimon, von der WHO mit $6 \mu\text{g Sb}_2\text{O}_3$ pro kg Körpergewicht und Tag angegeben, wird durch das Tragen von Polyester-Textilien auch unter konservativen Annahmen nur zu etwa 1 % ausgeschöpft. Chronische Wirkungen des Schwermetalls aus den Polyesterfasern sind deshalb nicht zu erwarten.

11 Vollzug der BedarfsgegenständeVO

Es wurden Details zur Prüfung von Bekleidungstextilien auf verbotene Azofarbstoffe diskutiert. Die BedarfsgegenständeVO sieht vor, dass Bekleidungstextilien gemäß der Europäischen Norm EN 14362-1 zu prüfen sind. Danach ist 1 g Prüfmaterial einzusetzen. Bei Wa-

ren, die aus unterschiedlichen textilen Materialien bestehen, müssen Proben der verschiedenen Materialien (bezogen auf Fasern und Farben) getrennt untersucht werden. Bei Materialien, die nur in geringer Menge in der Textilprobe vorkommen, erfordert dies die Zerstörung einer erheblichen Anzahl von Bekleidungsstücken. Dazu wurde diskutiert, inwieweit der Sorgfaltspflicht durch Analyse von Rückstellproben der einzelnen Textilbestandteile und durch Qualitätssicherungsmaßnahmen im Rahmen des Produktionsprozesses der Ausgangsmaterialien (Garne) Genüge getan werden kann.

Es kristallisierte sich unter den Sitzungsteilnehmern die Einschätzung heraus, dass hier vorwiegend Fragen firmeninterner Qualitätssicherungsmaßnahmen im Rahmen der Verantwortung als Hersteller oder Inverkehrbringer von Bedarfsgegenständen sowie juristische Fragen berührt werden. Die Frage konnte daher im Ausschuss nicht abschließend diskutiert werden.