

## Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien

Information Nr. 018/2007 des BfR vom 1. Juni 2007

Bekleidungstextilien können eine Vielzahl an chemischen Substanzen enthalten: Die Farb-, Hilfs- und Ausrüstungsmittel sorgen für einen waschechten Farbton, für stabile Form oder ein knitterfreies Kleidungsstück. Biozide werden gelegentlich eingesetzt, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Wenn die verwendeten chemischen Substanzen nicht fest genug im Textil gebunden sind, können sie während des Tragens freigesetzt werden und – abhängig vom Ausmaß des Kontaktes und der Gefährlichkeit des Stoffes – ein gesundheitliches Risiko darstellen. So kann es beispielsweise zu allergischen Reaktionen kommen.

Gesundheitsgefahren durch Bekleidungstextilien sind in der Vergangenheit oft ein Thema der Medien gewesen. Verbraucherorganisationen forderten die Volldeklaration aller textilen Ausrüstungsmittel. Schon 1993 gab es eine Bundestagsanfrage zur „Verwendung gesundheitsgefährdender Stoffe bei Textilien“ und auch die Enquete-Kommission des 12. Deutschen Bundestages „Schutz des Menschen und der Umwelt“ hat die Problematik behandelt.

Am Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) beschäftigt sich die Arbeitsgruppe Textilien mit den Gesundheitsgefahren durch Bekleidungstextilien. Sie wurde 1992 ins Leben gerufen und berät das BfR. Die Arbeitsgruppe setzt sich aus Wissenschaftlern, aus Vertretern der Verbraucher und der Industrie sowie aus Behördenmitarbeitern zusammen. Aufgabe der Arbeitsgruppe Textilien ist es, aus Sicht des gesundheitlichen Verbraucherschutzes Aussagen über das Gefährdungspotenzial der Stoffe zu erarbeiten, die in textilen Bedarfsgegenständen eingesetzt sind. Die folgende Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien basiert im Wesentlichen auf den Ergebnissen der Arbeitsgruppe Textilien. Sie gibt einen Überblick über deren Bewertungen und Empfehlungen.

### 1 Gesetzliche Grundlagen

Nach dem Textilkennzeichnungsgesetz müssen bei Textilien nur Angaben über die Textilfasern, nicht jedoch über die verwendeten Hilfsstoffe gemacht werden. Bekleidungsgegenstände einschließlich der für ihre Herstellung verwendeten Imprägnierungs- und sonstigen Ausrüstungsmittel sind Bedarfsgegenstände im Sinne des Lebens- und Futtermittelgesetzbuches (LFGB). Nach § 30 dieses Gesetzes ist es verboten, Bedarfsgegenstände derart herzustellen oder zu behandeln, dass sie geeignet sind, die Gesundheit zu schädigen. Die Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften liegt zunächst in der Eigenverantwortlichkeit des Herstellers. Die Überwachung der gesetzlichen Vorschriften ist Sache der Bundesländer. Da für diese Bedarfsgegenstände vom Gesetzgeber weder eine Zulassungs- noch eine Anmeldepflicht vorgesehen ist, fehlen den Behörden jedoch umfassende Kenntnisse über diese Produkte.

Die Bedarfsgegenständeverordnung (BGVO) enthält ein Verbot bestimmter Flammenschutzmittel bei Textilien. Mit der zweiten Verordnung zur Änderung der BGVO vom 15. Juli 1994 wurde die Verwendung von Azofarbstoffen, die krebserzeugende Amine bilden können, in Bekleidung verboten. Anforderungen an Farbstoffe sind inzwischen auch europaweit festgelegt: Nach der europäischen Richtlinie 2002/61/EC dürfen Azofarbstoffe, die in eines der gelisteten kanzerogenen Amine gespalten werden können, in Produkten aus Leder oder Textilien mit direktem und längerem Kontakt mit der Haut oder den Schleimhäuten Konzentrationen von 30 parts per million (ppm) nicht überschreiten. Nach Anhang 9 der BGVO müssen Textilien, die bei bestimmungsgemäßem Gebrauch mit der Haut in Berührung kommen, mit einer Ausrüstung versehen sind und mehr als 0,15 % freies Formaldehyd enthalten, wie folgt ge-

kennzeichnet werden: „Enthält Formaldehyd. Es wird empfohlen, das Kleidungsstück zur besseren Hautverträglichkeit vor dem ersten Tragen zu waschen“. Die Chemikalien-Verbotsverordnung schreibt vor, dass Erzeugnisse, die mehr als 5 mg/kg Pentachlorphenol enthalten, nicht in den Verkehr gebracht werden dürfen.

Detaillierte gesetzliche Regelungen für Textilien existieren damit nur punktuell für einige, als gesundheitsschädlich angesehene Substanzen.

Generelle Sicherheitsanforderungen an Produkte – und somit auch an Bekleidungstextilien – enthält auch die europäische Produktsicherheitsrichtlinie 2001/95/EG. Sie sieht unter anderem die Berücksichtigung einer vorhersehbaren Fehlanwendung, die Kennzeichnung und umfassende Information der Verbraucher sowie die Möglichkeit der Rücknahme oder des Rückrufes zur Vermeidung etwaiger, von Produkten ausgehenden Gefahren vor. In Deutschland wurde diese Richtlinie durch das Geräte- und Produktsicherheitsgesetz in nationales Recht umgesetzt.

## **2 Arbeitsgruppe Textilien**

Die Besorgnis, dass von Bekleidungstextilien eine gesundheitliche Gefährdung der Verbraucher ausgehen könnte, hat im Jahre 1992 zur Gründung einer Arbeitsgruppe Textilien im damaligen Bundesgesundheitsamt geführt. In dieser später beim Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) fortgesetzten und jetzt beim BfR angesiedelten Arbeitsgruppe arbeiten Textilwissenschaftler, Toxikologen, Dermatologen, Vertreter der Verbraucher und der Wirtschaft sowie Mitarbeiter der Behörden. Ein besonderes Augenmerk legt die Arbeitsgruppe auf die Exposition (Freisetzung von Substanzen, Belastung der Verbraucher). Angesichts der Vielzahl von Farb-, Hilfs- und Ausrüstungsmitteln für Textilien wurden die folgenden thematische Prioritäten gesetzt:

- Grundsätze für die toxikologische Prüfung von Textilfarbstoffen und Textilhilfsmitteln für Bekleidung
- Abschätzung der Exposition
- Allergische Reaktionen
- Mutagene und kanzerogene Substanzen
- Färbebeschleuniger
- Flammschutzmittel
- Dioxine
- Fluortenside
- Waschmittelrückstände und Weißtöner
- Antibakterielle Ausrüstung
- Funktionelle Kleidung
- Nano-Ausrüstung

## **3 Hilfs- und Ausrüstungsmittel für Bekleidungstextilien**

Der Textilhilfsmittelkatalog 2000 enthält 6.972 Zubereitungen von Hilfs- und Ausrüstungsmitteln für Textilien, von denen jedoch nur ein Teil bei Bekleidungstextilien verwendet wird [1]. Nach Angaben der Wirtschaft sind in diesen Zubereitungen insgesamt ca. 600 Inhaltsstoffe enthalten, die verschiedenen Klassen zugeordnet werden können (Tabelle 1). In dieser Aufzählung sind noch keine Farbstoffe genannt.

**Tabelle 1: Einige Klassen von Hilfs- und Ausrüstungsmitteln für Bekleidungstextilien ohne Bezug zur Färbung**

Name	Chemie	Kommentar
Reaktantvernetzer	N-Methylol-derivate (Formaldehyd!)	Formstabilität, „Hochveredlung“
Katalysatoren dafür	Dialkylzinnderivate	
Griffgebende Mittel	z.B. Polymere	bis zu 20 % des textilen Warengewichts
Flammschutzmittel	z.B. organische Phosphorverbindungen	Schutzkleidung
Antimikrobielle Mittel	Biozide Stoffe	Fußbett, Socken (sanitized)
Fraßschutzmittel	Permethrin	Konservierung (Transport, Lagerung von Uniformen )
Phobiermittel	Paraffine, Fluorpolymere	wasser-, öl- und schmutzabweisend
Filzfreieausrüstung	Polymere	Wolle
Avivagemittel	Öle, Fette	Oberflächenverbesserung
Glanzausrüstung	Wachse, Paraffine	
Beschichtungsmittel	Polymere	

### 3.1 Formaldehyd

Unter den Textilhilfsmitteln spielen die Ausrüstungsmittel zur Verbesserung des Knitter- und Krumpfverhaltens (Hochveredlung zur Verbesserung der Formbeständigkeit) eine wichtige Rolle. Das Einsatzgebiet sind Fasern auf Cellulose-Basis (Baumwolle und Viskose) und ihre Mischungen mit synthetischen Fasern. Die in Textilien verbleibende Menge beträgt bis zu 8 % des textilen Warengewichts. Verwendung finden hauptsächlich Kunstharze (N-Methylolverbindungen enthaltende Reaktantharze) auf der Basis von Formaldehyd, die unter bestimmten Bedingungen Formaldehyd auch freisetzen können. Formaldehyd wurde im Jahr 2004 von der International Agency on Research of Cancer (IARC) als Humankarzinogen eingestuft. Anlass hierfür waren neue, sehr umfangreiche Studien an Arbeitnehmern in den USA, bei denen vermehrt Tumoren im Nasenrachenraum nach Exposition mit Formaldehyd über die Atemluft auftraten. Für Verbraucher besteht keine Gefahr, über die Atemluft mit problematischen Formaldehyd-Konzentrationen aus Textilien exponiert zu werden.

Die Substanz Formaldehyd ist jedoch als wichtiges Kontaktallergen zu betrachten. Grundsätzlich ist eine Auslösung von allergischen Reaktionen auch durch sehr niedrige Formaldehyd-Gehalte in Textilien nicht vollständig auszuschließen. Ein genereller, für alle Individuen geltender Schwellenwert kann nicht angegeben werden. Um zu klären, welche Bedeutung in Deutschland allergische Reaktionen durch Formaldehyd in Textilien hatten, wurde vom Bundesgesundheitsamt im Jahre 1989 eine entsprechende Umfrage bei den Universitätshautkliniken durchgeführt. Ergebnis dieser Umfrage war, dass allergische Reaktionen durch Formaldehyd in Textilien in den vorangegangenen Jahren keine Relevanz hatten. An dieser Situation hat sich bis heute nichts geändert. Das bestätigen auch die Ergebnisse eines vom Informationsverbund dermatologischer Kliniken (IVDK) durchgeführten Forschungsvorhabens. Dort wird resümiert, dass Formaldehyd kein Allergen im privaten Bereich darstellt und Formaldehyd-enthaltende Harze in Bekleidungstextilien als Allergene keine Rolle mehr spielen.

### 3.2 Glyoxal

Infolge der anhaltenden Diskussion über Formaldehyd wurden Ersatzstoffe erprobt, um technologische Alternativen zu entwickeln, in diesem Fall Kunstharze auf der Basis von anderen Aldehyden wie Glyoxal. Glyoxal enthaltendes Glyoxalreaktantharz wird als Schrumpffreiappretur insbesondere bei bestimmten Viskose- und Baumwollgeweben (Baumwollsamt,

Viskosesamt) verwendet, ähnlich dem der oben erwähnten Kunstharze auf der Grundlage von Formaldehyd. Vernetzer auf der Basis von Glyoxal werden allerdings nur selten eingesetzt.

Glyoxal ist als erbgutverändernd (Kategorie 3) eingestuft und nach der Gefahrstoffverordnung mit Xn (gesundheitsschädlich) zu kennzeichnen, in Zubereitungen ab 10 % ebenfalls. Als besondere Gefahrenhinweise sind R 20 (gesundheitsschädlich beim Einatmen), R 36/38 (reizt die Augen und die Haut), R 40 (Verdacht auf krebserzeugende Wirkung), R 43 (Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich) und R 68 (Irreversibler Schaden möglich) vorgeschrieben. Glyoxal ist hinsichtlich seiner chemischen Struktur, Reaktivität und Molekülgröße sowie auch seiner Toxizität dem Formaldehyd sehr ähnlich. Trotz seines sensibilisierenden Potenzials sind aber, im Gegensatz zum Formaldehyd, keine Berichte über textilbedingte allergische Reaktionen auf Glyoxal bekannt.

Nachdem über zum Teil erhebliche Freisetzungsraten von Glyoxal aus bestimmten Textilien berichtet wurde, ist dieses Thema in der AG Textilien beraten worden. Nach Auskünften der Wirtschaft entspricht der Einsatz glyoxalhaltiger Vernetzer, der zu erheblichen Freisetzungsraten geführt hatte, in der Bundesrepublik Deutschland nicht mehr dem Stand der Technik. Die Glyoxalfreisetzung aus Textilien kann in Analogie zum Formaldehyd bewertet werden.

### 3.3 Flammschutzmittel

Im Vergleich zu vielen anderen Textilhilfs- und Ausrüstungsmitteln, die nur in geringen Mengen auf dem Textilerzeugnis verbleiben, kann eine flammhemmende Beschichtung bis zu 20 % des Warengewichts betragen. In Deutschland werden mit Flammschutzmitteln behandelte Textilien unter anderem als Arbeitsschutzkleidung an besonders brandgefährdeten Arbeitsplätzen verwendet. Auch Vorhänge und Polstermöbel in öffentlichen Räumen sowie Fahrzeuginnenausstattungen können mit Flammschutzmitteln ausgerüstet sein. Es gibt flammhemmend modifizierte Polyesterfasern, bei denen praktisch keine Exposition des Verbrauchers gegenüber Flammschutzmitteln besteht. Daneben gibt es permanente Flammschutzmittel aus faserreaktiven Verbindungen, bei denen eine geringe Exposition angenommen wird. Als semipermanente Flammschutzmittel werden auch einige gesundheitlich nicht unbedenkliche Substanzen verwendet. Nach der Bedarfsgegenständeverordnung verboten sind Tri-(2,3-dibrom-propyl)-phosphat (TRIS), Tris-(aziridinyl)-phosphinoxid (TEPA) und Polybromierte Biphenyle (PBB). Erhebliche Expositionen dürften aus dem Tragen von Textilien resultieren, die nichtpermanent ausgerüstet sind. Nach den dem BfR vorliegenden Informationen werden hier nur gesundheitlich unproblematische Salzprodukte mit geringer Hautresorption verwendet. Dazu gehören zum Beispiel Ammoniumsulfat, Amidosulfonsäure und Borax.

In England werden Kindernachtbekleidung und Kindermatratzen häufig flammhemmend ausgerüstet. In wissenschaftlichen Publikationen wurde dort spekuliert, dass ein Zusammenhang bestünde zwischen der Verwendung von Antimontrioxid als Flammschutzmittel in Matratzen und dem Plötzlichen Kindstod. Ein solcher Zusammenhang ist jedoch nicht nachgewiesen und keineswegs plausibel. Nach Ansicht des BfR sollten jedoch im Privatbereich bei Textilien (Bekleidung, Heimtextilien und Spielzeug) keine Flammschutzmittel verwendet werden, zumindest sollten solche Produkte entsprechend gekennzeichnet werden.

Für textiles Spielzeug ist in der Europäischen Norm 71-2 bereits ein Test auf Entflammbarkeit enthalten. Beim Europäischen Komitee für Normung werden für Kindernachtthemden ebenfalls derartige Anforderungen erarbeitet (DIN EN 14878, draft). Es steht zu befürchten,

dass nach Verabschiedung der Norm die Verwendung von Flammschutzmitteln auch in Deutschland zunimmt.

### 3.4 Färbebeschleuniger (Carrier)

Färbebeschleuniger (Carrier) sind organische Lösemittel, die beim Färben von Chemiefasern (Polyester, Acetat, Polyacrylnitril, Polyamid) mit Dispersionsfarbstoffen als Hilfsmittel eingesetzt werden. Sie bewirken eine schnellere Durchdringung der Fasern mit den Farbstoffen. Für die bei Bekleidung mengenmäßig bedeutsamste Chemiefaser Polyester (Polyethylenglykolterephthalat) hat die Färbung mit Dispersionsfarbstoffen eine besonders große Bedeutung. Diese wird entweder mit Hilfe von Carriern bei 95 °C oder unter Hochtemperatur-Bedingungen (HT) bei 130 °C durchgeführt. Bei der HT-Färbung sind Carrier im Prinzip nicht notwendig, jedoch werden sie auch dort in geringeren Mengen zum Erzielen einer gleichmäßigen Färbung als Egalisiercarrier verwendet. Auch zum Färben von Wolle-Polyester-Mischgeweben werden Carrier eingesetzt, da durch den Wollanteil die Temperatur auf 110-115 °C begrenzt werden muss. Nach erfolgter Färbung liegen die Restgehalte je nach Substanz und Färbesystem zunächst zwischen 4,9 und 36,5 g/kg Faser. Die Carriergehalte können durch unterschiedliche Nachbehandlungen reduziert werden, eine völlige Entfernung ist kaum möglich. Die Konzentration an Carriern liegt unter 0,2 %, wenn die Färbung nach dem Stand der Technik durchgeführt wurde, anderenfalls sind Gehalte bis zu 2,7 % auf dem Textil nicht auszuschließen. Bei den als Carrier verwendeten Chemikalien ist insbesondere das 1,2,4-Trichlorbenzol abzulehnen. Die Verwendung dieser Substanz als Carrier entspricht nach deutscher Auffassung nicht mehr dem Stand der Technik. Das Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker hat bereits vor Jahren alle Textilbetriebe aufgefordert, Trichlorbenzole nicht mehr zu verwenden und entsprechende Verzichtserklärungen erhalten. In den Umweltkriterien für die Vergabe des EG-Umweltzeichens bei Bettwäsche und T-Shirts wird gefordert, dass halogenhaltige Färbebeschleuniger nicht mehr verwendet werden dürfen (96/304/EG, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften vom 11.5.96). Nach den Gütebedingungen verschiedener Organisationen darf Trichlorbenzol ebenfalls nicht nachweisbar sein (z.B. Öko-Tex 100, RAL, Tox Proof, Öko-Info DTB). Die Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Carrier bei Bekleidungstextilien ist aus Sicht des BfR gesundheitlich nicht unbedenklich und sollte EU-weit verboten werden.

### 3.5 Weißtöner

Weißtöner (optische Aufheller, Fluorescent Brightener) sollen durch Fluoreszenz dem Gewebe ein strahlendes Weiß geben. Ihre Wirkung beruht auf der Absorption von UV-Strahlen und der Umwandlung in blaues Licht, das emittiert wird. Verwendung finden u.a. Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure (Stilben-Derivate), Pyrazolin-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoxazol-Derivate, Naphthalimid-Derivate, Distyrylbiphenylsulfonat-Derivate und Pyren-Derivate. Weißtöner werden zum einen als Textilausrüstungsmittel, zum anderen auch in großem Maßstab als Bestandteile von Waschmitteln verwendet. Technologisch geeignet sind nur Verbindungen mit hoher Substrataffinität. Die Gruppe der Weißtöner umfasst mehrere hundert Substanzen. Wirtschaftlich bedeutsam sind neben Distyrylderivaten insbesondere die Triazinylflavonate. Vom früheren BgVV wurden drei wirtschaftlich relevante Weißtöner gesundheitlich bewertet: CI Fluorescent Brightener 220, CI Fluorescent Brightener 260 und Distyrylbiphenylsulfonat [2].

Die Gehalte an Weißtönern in Waschmitteln betragen bis zu 0,2 %, die Gehalte auf entsprechend ausgerüsteten oder gewaschenen Textilien maximal 0,5 %. Welche Mengen hiervon während des Tragens freigesetzt und über die Haut aufgenommen werden könnten, ist nicht bekannt. Für die beiden Verbindungen CI Fluorescent Brightener 220 und CI Fluorescent

Brightener 260 besteht jedoch aufgrund des hohen Molekulargewichts kein nennenswertes Risiko einer relevanten systemischen Exposition. Für die Substanz Distyrylbiphenylsulfonat liegt zwischen der abgeschätzten systemischen Aufnahme unter Tragebedingungen und einer tierexperimentell nachgewiesenen biologischen Wirkkonzentration ein ausreichender Sicherheitsabstand. 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure (DAS) ist ein Zwischenprodukt der Synthese verschiedener Weißtöner und weist im chemischen Grundgerüst ein Strukturelement des synthetischen Östrogens Diethylstilbestrol auf. In *in-vitro*-Untersuchungen zeigte diese Substanz keine bzw. deutlich geringere hormonelle Wirkung als Östrogen. *In-vivo*-Untersuchungen, deren Ergebnisse eine größere Relevanz für die Risikoabschätzung beim Menschen haben, stehen noch aus.

### 3.6 Organozinnverbindungen

In den letzten Jahren sind wiederholt Organozinnverbindungen in Bekleidungstextilien nachgewiesen worden. Organozinn-, insbesondere tributylzinnorganische Verbindungen (TBT) haben eine antimikrobielle Wirkung. Mono- und Dialkylzinn-Verbindungen werden als Stabilisatoren in PVC für Beschichtungen, Applikationen und Aufdrucke bei Bekleidungstextilien eingesetzt. Nach dem aktuellen Textilhilfsmittelkatalog 2000 werden drei Textilhilfsmittel angeboten, die Organozinn-Verbindungen enthalten. Sie werden jedoch nicht für die biozide Ausrüstung von Bekleidungstextilien verwendet, sondern dienen als Materialschutz für Schwertextilien wie Abdeckplanen, Markisen und Zelte. Nach Herstellerangaben muss ein TBT-Gehalt von 0,1 % (also 1 g/kg) erreicht werden, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Derartig hohe Gehalte wurden in den von verschiedenen Stellen durchgeführten Messungen bei Bekleidungstextilien bisher nicht nachgewiesen. So lag beispielsweise der TBT-Gehalt in der Polsterung einer Radlerhose bei 110 mg/kg (entsprechend 0,011 %), in einer niederländischen Studie zu Organozinnverbindungen in Bekleidungstextilien wurde ein Maximalgehalt von 13,2 mg/kg gemessen [3].

In Untersuchungen zur Migration von TBT aus Textilien konnten in einer Schweißstestlösung 5 % TBT im Eluat nachgewiesen werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Freisetzung bei wiederholtem Gebrauch abnimmt, so dass eine durchschnittliche Exposition von 1 % plausibel erscheint [4]. Nach Abschätzungen der internen Belastung des Verbrauchers beim Tragen derartiger Textilien ist eine gesundheitliche Gefährdung nicht gegeben. Vor dem Hintergrund der generellen Minimierung der Belastung mit Organozinnverbindungen sollten diese in Bekleidungstextilien jedoch nicht eingesetzt werden. Die Verwendung von TBT für die biozide Ausrüstung von Bekleidungstextilien steht ferner im Gegensatz zu den Herstellerempfehlungen und muss insofern als missbräuchliche Anwendung angesehen werden.

### 3.7 Lichtschutzfiltersubstanzen

Gebrauchseigenschaften wie Farbbeständigkeit oder Reißfestigkeit von Fasern aus Polyurethan und Polyester können durch den Einfluss von UV-Strahlen über photochemische Reaktionen beeinträchtigt werden. UV-Absorber, die UV-Strahlung in längerwellige Strahlung wie Licht oder Wärme umwandeln, werden deshalb zum Schutz der Fasern sowie der Farbstoffe eingesetzt.

Ferner werden Bekleidungstextilien gezielt mit UV-absorbierenden Substanzen ausgerüstet, um die Belastung der Verbraucher mit UV-Strahlung zu verringern. Die UV-Durchlässigkeit von Textilien hängt vom Fasermaterial, der Porosität und Dicke des textilen Flächengebildes sowie dem verwendeten Farbstoff und der Farbtiefe ab. Grundsätzlich absorbieren Synthesefasern wie Polyester UV-Strahlung stärker als natürliche Fasern wie Baumwolle. Hauptanwendungsgebiet der Ausrüstung mit UV-absorbierenden Substanzen sind daher Textilien

aus Baumwolle. Die Wirksubstanz wird hier ähnlich wie bei den Reaktivfarbstoffen kovalent an die Faser gebunden, die Gehalte liegen zwischen 0,2 und 0,8 %. Bei Viskose kann die UV-Absorption durch eine Pigmentierung mit Titandioxid erreicht werden, für Polyester wurden UV-Absorber entwickelt, die ähnlich wie Dispersionsfarbstoffe auf das Gewebe aufgebracht werden. Derzeit werden Spezialwaschmittel entwickelt, die entsprechend wirksame Substanzen auf die Kleidung bringen.

Die Schutzeigenschaften gegen ultraviolette Sonnenstrahlung werden gemäß der Norm EN 13758-1 über die Durchlässigkeit der UV-Strahlung zwischen 290 und 400 nm bestimmt und als UV-Schutzfaktor UPF angegeben.

### 3.8 Perfluorierte Polymere

Perfluorierte Polymere (Fluorpolymere) zeichnen sich insbesondere durch ihre wasser- und ölabweisenden Eigenschaften aus und werden deshalb auch zur Ausrüstung von Textilien, insbesondere für wetterfeste Bekleidung, eingesetzt. Wegen des möglichen Restgehalts an Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroctansäure (PFOA) in Fluorpolymeren und aufgrund der Persistenz sowie des ubiquitären Vorkommens von PFOS und PFOA ist diese Verbindungsklasse in den Blickpunkt des öffentlichen Interesses gerückt.

Nach Darlegungen der Industrieverbände werden bei dem heute vorwiegend verwendeten Herstellungsverfahren, der Telomerisation, weder PFOS noch PFOA eingesetzt. Die Substanzen treten bei dem Verfahren weder als Zwischen- noch als Endprodukte auf. Generell werden in der Textilveredlung keine fluorierten monomeren Substanzen, sondern Polymere mit einem Molekulargewicht (MG) >20.000 Dalton, so genannte Fluorpolymere oder Fluorcarbonharze, angewendet.

Bei der Telomerisation werden perfluorierte C2- Grundkörper (Tetrafluorethylen) zu Perfluoralkyliodiden umgesetzt, die Kette durch Addition weiterer Tetrafluorethylen-Einheiten verlängert (telomerisiert) und schließlich mit Ethylen zu Perfluoralkylalkoholen, so genannten Telomeralkoholen (FTOH), umgewandelt. Dabei entstehen lineare Ketten, deren Länge sich nach der Zahl der addierten Grundkörper richtet und stets eine gerade Anzahl an C-Atomen aufweist. Üblich ist die Addition von drei bis sechs Grundkörpern, so dass die Zahl der fluorierten C-Atome in der Regel sechs bis zwölf beträgt. Die endständige, fluorfreie Ethylgruppe wird dann weiter zu verschiedenen reaktiven Zwischenprodukten derivatisiert, z.B. zu Acrylaten, Methacrylaten oder Polyurethanen.

Ein zweites Verfahren stellt die Elektrofluorierung dar. Bei diesem Verfahren werden organische Grundkörper in Flusssäure (HF) gelöst und die H-Atome der Substanz durch Anlegen einer elektrischen Spannung gegen Fluor ausgetauscht. Ausgangssubstanz sind C4- Grundkörper, die zu Perfluorbutansulfonsäure umgewandelt und dann für die Herstellung weiterer Fluortenside genutzt werden. Einzelheiten des Verfahrens sind nicht bekannt. Ein Verfahren, bei dem C8-Grundkörper eingesetzt wurden und bei dem PFOS und PFOA entstehen, wurde vom Marktführer im Jahr 2000 freiwillig eingestellt. Die in der Textilindustrie verwendeten Fluorcarbonharze auf der Basis von FTOH bestehen aus einem reaktiven Grundgerüst mit Perfluoralkylmonomeren und Alkylmonomeren als Seitenketten. Das Polymer enthält in der Regel 20-50 Gew.-% Fluor und wird als wässrige Dispersion mit einem Polymergehalt von 20-100 g/L angeboten. Die Dispersion wird, als letzter Schritt des Veredelungsprozesses, überwiegend mit Hilfe des Foulards auf das Textilgut aufgetragen. Die Fixierung durch kovalente Bindung (Crosslinking) an die Fasern erfolgt dann im Spannrahmen bei 120-180 °C. Typische Auftragsmengen des Polymers auf die Fasern sind 0,2 %-0,5 Gew.-%, so dass das Gewebe dann 0,04-0,25 Gew.-% Fluor enthält.

Toxikologische Daten deuten darauf hin, dass das Polymer zum einen aufgrund der festen Bindung an die Faser, zum anderen aufgrund des hohen Molekulargewichts aus dermatologischer Sicht wenig relevant ist. Bei oraler Aufnahme findet keine Metabolisierung statt. Für PFOA liegen in der Literatur toxikologische Daten sowie Expositionsrechnungen vor, die auf der Grundlage eines aus behandelten Textilien maximal extrahierbaren Gehalts (verschiedene Extraktionsmittel) der Substanz sowie einer für Perfluorooctanoat bestimmten Haut-Penetrationsrate erstellt wurden [5]. Den Daten zufolge liegt die jährliche Aufnahme über Textilien, für verschiedene Bevölkerungsgruppen berechnet, weit unter den Werten, die als Schwellenwerte für toxikologische Wirkungen angenommen werden. Der Abstand, angegeben als Margin of Exposure (MOE), beträgt  $10^6$ - $10^8$ .

Im Telomerisationsverfahren entsteht ein Gemisch von Fluorotelomer-Alkoholen unterschiedlicher Kettenlänge. Die am häufigsten vertretene Komponente besteht aus vier Tetrafluoroethyleneinheiten und wird entsprechend der Anzahl der fluorierten und nichtfluorierten C-Atome als 8:2 FTOH bezeichnet. Toxikologische Daten sowie Angaben aus imprägnierten Bekleidungstextilien extrahierter Mengen (Extraktionsmittel: Wasser oder Ethylacetat) liegen in der Literatur sowohl für die Gemische als auch für die Einzelkomponente 8:2 FTOH vor. Diese Daten stellten die Grundlage einer Expositionsrechnung und einer Risikoabschätzung dar, die publiziert wurde [5]. Das Rechenmodell geht von fabrikneuen Textilien aus, bei denen die mittleren mit Ethylacetat extrahierbaren Gehalte für FTOH-Gesamt bei  $27 \text{ ng/cm}^2$  und für 8:2 FTOH bei  $22 \text{ ng/cm}^2$  liegen, von denen veranschlagte 10 % auf die Haut gelangen können. Als Penetrationsrate werden 0,14 % pro Stunde (h) angenommen. Bei einer Exposition von 12 h/Tag und einer Tragehäufigkeit von 365 Tagen im Jahr ergeben sich, für die gesamte Hautoberfläche (Kind, Jugendliche, Erwachsene) berechnet, für 8:2 FTOH aufgenommene Mengen von  $9 \times 10^{-6}$  bis  $10^{-5} \text{ mg/kg}$  und Tag und für FTOH-Gesamt etwa  $10^{-5} \text{ mg/kg}$  und Tag. Daraus ergeben sich Werte für den Sicherheitsabstand (Margin of Exposure, MOE) in der Größenordnung von etwa  $10^5$ . Basiert die Berechnung auf Werten der wässrigen Extraktion, so sind die aufgenommenen Mengen erheblich geringer und es errechnet sich ein MOE von etwa  $10^7$ . Dem Modell liegen konservative Annahmen zugrunde.

Die Modellrechnung wurde auch genutzt, um mögliche Belastungen durch PFOA zu schätzen. Dabei wurde für die Umwandlung von FTOH zu PFOA eine Konversionsrate von 1 % zugrunde gelegt. Sowohl für kanzerogene als auch für nicht kanzerogene Effekte ergaben sich Werte für den MOE von mindestens  $4 \times 10^7$  bei Extraktion mit Ethylacetat und  $9 \times 10^8$  bei Extraktion mit Wasser. Damit ergibt sich eine in der Größenordnung gute Übereinstimmung der vorgelegten Modellrechnung zur Exposition mit anderen publizierten Daten. Bei sachgerechter Durchführung der Imprägnierung scheint eine Gefährdung der Verbraucher aufgrund der niedrigen Migrationsraten nicht gegeben. Schwierigkeiten bestehen jedoch in der Umrechnung der allgemeinen Exposition auf Serumwerte. Außerdem besteht weiterhin Erklärungsbedarf hinsichtlich der in der Literatur beschriebenen relativ hohen PFOA-Werte im Serum bei Menschen. Eine mögliche überproportionale Anreicherung, insbesondere bei geringen Konzentrationen, wurde in der Literatur diskutiert. Inzwischen wurde in der EU die Richtlinie 2006/122/EG erlassen, die weitgehende Beschränkungen für das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS mit sich bringt.

### 3.9 Biozide Ausrüstung

Lange Zeit standen bei der Biozidausrüstung vor allem die Ausrüstung technischer Textilien und der Materialschutz im Vordergrund. Ausgehend von einem gesteigerten Hygienebewusstsein werden jedoch zunehmend auch körpernah getragene Textilien entsprechend behandelt. Anwendungsbereiche antimikrobiell ausgerüsteter Textilien sind Bekleidungstexti-

lien wie Sport- und Freizeitkleidung für den Outdoor-Bereich, aber auch Textilien für die persönliche Schutzausrüstung, Medizinprodukte wie Verbandsstoffe, technische Textilien sowie Vorhänge, Teppiche und Matratzen.

Bei Bekleidungstextilien besteht die Wirkung vor allem darin, die Zersetzung von Schweiß durch Bakterien zu verhindern und so der Geruchsbildung entgegenzuwirken. Anforderungen an eine antimikrobielle Ausrüstung sind Hautverträglichkeit, toxikologische Unbedenklichkeit und Beständigkeit unter Gebrauchsbedingungen sowie eine eindeutig nachgewiesene Wirkung im Endprodukt. Zusätzlich darf die bakterielle Hautbesiedlung durch das Tragen derartiger Kleidung nicht negativ beeinträchtigt werden. Antimikrobielle Wirkstoffe weisen in der Regel eine unspezifische Wirkung auf, z.B. in dem sie Zellwandstrukturen beeinträchtigen, Enzyme hemmen oder Proteine denaturieren.

Anwendung finden unter anderem Metall-, insbesondere Silberionen, quaternäre Ammoniumsalze, Chitosanverbindungen, Isothiazoline und vor allem Triclosan. Die antimikrobielle Wirkung dieser Substanzen kann durch die Verarbeitungsverfahren und durch Wechselwirkung mit anderen Textilhilfs- und -farbstoffen beeinträchtigt werden. Antimikrobielle Ausrüstungen erfolgen häufig durch Nachbehandlung der Textilien in einem Applikationsbad. Bei Kunstfasern ist es auch möglich, Wirkstoffe vor dem Verspinnen einzuarbeiten. Neuere Verfahren basieren auf der permanenten Fixierung von Supramolekülen (z.B. Cyclodextrinen) auf der textilen Oberfläche, die ihrerseits Wirkstoffe binden und einschließen können. Diese Technik eröffnet vielfältige Möglichkeiten der Ausrüstung von Textilien.

Antimikrobielle Wirkstoffe unterliegen rechtlichen Regelungen. In Europa gilt die Biozidrichtlinie, die auch in nationales Recht umgesetzt wurde. Nach dem Biozidgesetz unterliegen Biozid-Produkte einem Zulassungsverfahren. Dieses Zulassungsverfahren wird Auswirkungen auf zukünftige neue Biozid-Produkte haben. Für Biozid-Produkte, die bereits vor dem 14. Mai 2000 auf dem Markt waren, erfolgt derzeit EU-weit eine Sammlung, Kategorisierung und Bewertung bis zum Jahr 2010. Ziel ist die Aufnahme der Wirkstoffe in einen Anhang zur Biozid-Produkt-Richtlinie. Die Aufnahme in diesen Anhang ist Voraussetzung für die spätere Zulassung eines Biozid-Produktes. Spezielle Regelungen gibt es für Niedrig-Risiko-Produkte, die lediglich ein Registrierungsverfahren durchlaufen müssen.

Bei antibakteriell ausgerüsteten Textilien stellt neben möglichen allergischen Reaktionen und einer möglichen Beeinträchtigung der hauteigenen Bakterienpopulation die Resistenzbildung das größte Problem dar. Die steigende Verwendung biozider Stoffe im Haushaltsbereich lässt die Selektion resistenter Keime befürchten. Über multiple Antibiotikaresistenz in Folge einer Selektionierung auf Triclosan, einem sehr häufig verwendeten Wirkstoff, wurde bereits in der Literatur berichtet [6]. Bei antimikrobieller Ausrüstung von Bekleidungstextilien sollten daher Nutzen und Risiken sorgfältig gegeneinander abgewogen werden. Insbesondere auf die Verwendung von Triclosan sollte verzichtet werden [7]. Biozide Wirkstoffe sollten in jedem Fall deklariert werden.

### 3.10 Dioxine

In einer Studie [8] wurden in neuen Textilien, hauptsächlich Baumwollprodukten, die Dioxingehalte als Summe der chlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane bestimmt. In einer der Proben wurden die Höchstwerte nach der Chemikalien-Verbotsverordnung für diese Substanzgruppe überschritten. Der Hauptanteil der in den betreffenden Textilien gefundenen chlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane bestand aus höher chlorierten Verbindungen (hepta- und octachlorierte HpCDFs, HpCDDs, OCDF und vor allem OCDD), denen nur ein Toxizitätsäquivalent-Faktor von 0,001 zugeordnet wird (verglichen mit dem Seveso-Dioxin

TCDD, Toxizitätsäquivalent-Faktor 1). Es wurde zwar gezeigt, dass diese Substanzen beim Tragen kontaminierter Textilien teilweise auf die Haut übergehen, sie ließen sich jedoch nur in den äußersten Schichten nachweisen. Von dort werden die Substanzen weitgehend mit den Schuppen der Haut wieder abgegeben. Die interne Belastung des Verbrauchers beim Tragen derartiger Textilien ist demnach sehr gering, eine gesundheitliche Gefährdung ist nicht gegeben. Die in einzelnen Textilien gefundenen relativ hohen Dioxingehalte sind jedoch technisch vermeidbar und unter dem generellen Ziel der Minimierung der Dioxinbelastung nicht hinzunehmen.

Grundsätzlich sind mehrere Eintragspfade für Dioxine möglich: chlororganische Carrier, bestimmte Farbstoffe, einige Pestizide und Pentachlorphenol, wobei hier z.B. die Verwendung in Schlichten (Stoffe zur Behandlung von Garnen, um deren Eigenschaften im Webprozess zu verbessern und vor mechanischer Beanspruchung zu schützen) und der Einsatz als Transportkonservierungsmittel in tropischen Ländern zu nennen sind. Ergänzend muss noch die Verwendung von Pentachlorphenol in Leder erwähnt werden, die ebenfalls eine Dioxinkontamination nach sich zieht.

#### **4 Farbmittel**

Farbmittel sind die wichtigste Gruppe der bei Textilien verwendeten Substanzen. Eine Einteilung der Textilfarbmittel kann nach der Löslichkeit, der Chemie oder dem Färbeprozess erfolgen. Bei einer Einteilung nach Löslichkeit werden zwei Gruppen unterschieden: die Gruppe der Farbstoffe, worunter im Anwendungsmedium lösliche Farbmittel verstanden werden, und die Gruppe der schwer oder nicht löslichen Pigmente. Bei den Pigmenten geht man davon aus, dass sie dermal nicht resorbiert werden, sofern sie schwer löslich sind (Löslichkeit < 1 mg/l).

Bei der Einteilung der Farbmittel nach chemischen Aspekten in den farbgebenden Gruppen (Chromophor) unterscheidet man Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe und andere.

Die Einteilung der Farbmittel für Textilien nach dem Färbeprozess ist hinsichtlich gesundheitlicher Aspekte nützlich (Tabelle 2). Wasserlösliche Direktfarbstoffe werden durch Einlagerung in Hohlräume an die Faser gebunden. Diese Bindung ist allerdings nicht sehr stark, und somit ist die Farbechtheit bei derart gefärbten Textilien mäßig. Wasserlösliche Direktfarbstoffe sind aber in der Regel über die Haut schlecht resorbierbar. Wasserlösliche Reaktivfarbstoffe hingegen sind durch eine kovalente Bindung fest an die Faser gebunden, so dass hier keine erhebliche Exposition des Verbrauchers zu erwarten ist, wenn die Färbung und Nachbehandlung sachgerecht durchgeführt wurden. Dispersionsfarbstoffe sind lipophile Substanzen, deren Färbeprozess darin besteht, dass sie in den Chemiefasern gelöst werden. Aus technologischen Gründen kommen hier nur kleine Moleküle mit einer geforderten Wasserlöslichkeit von ca. 30 mg pro Liter in Frage. Dabei werden zusätzlich organische Lösemittel (Färbebeschleuniger, Carrier) verwendet. Wenn diese Färbung nicht nach dem Stand der Technik durchgeführt wird, z.B. bei Überfärbung, falschem Textilsubstrat oder unvollständiger Entfernung der Carrier, kann es zu höheren Expositionen mit Farbstoffen und Carriern beim Tragen derart gefärbter Textilien kommen. Da es sich bei Dispersionsfarbstoffen und Carriern um lipophile Substanzen handelt, werden sie, bedingt durch ihre Eigenschaften (kleine Molekülgröße, hohe Lipophilie), zum Teil dermal gut resorbiert, so dass gesundheitliche Risiken nicht ausgeschlossen werden können.

**Tabelle 2: Farb- und Hilfsmittel für die Färberei**

Name	Chemie	Färbeprinzip, Funktion
<b>Farbmittel</b>		
Reaktivfarbstoffe	wasserlöslich	kovalente Bindung an die Faser
Dispersionsfarbstoffe	lipophile Azofarbstoffe	Gleichgewichtsverteilung, Carrier, Chemiefasern
Säure- und Basische Farbstoffe		Bindung über Ionenaustausch
Beizenfarbstoffe		Fixierung über Chromsalze
Direktfarbstoffe	wasserlöslich	Einlagerung in Hohlräume
Küpenfarbstoffe	Anthrachinone	Redox-Färbeprozess, hohe Gebrauchsechtheit
Schwefelfarbstoffe		
Entwicklungsfarbstoffe (Naphthole)	Azofarbstoffe	diazotiertes Amin, kuppelt auf der Faser
Pigmente	Azofarbmittel, Anthrachinone	schwer löslich
<b>Hilfsmittel für die Färberei</b>		
Färbebeschleuniger (Carrier)	Aromaten	Chemiefasern, Dispersionsfarbstoffe
Egalisierungsmittel	Tenside	gleichmäßige Färbung
Lauffaltenverhinderer	Polyglykolether	
Nachbehandlungsmittel	Tenside, Harze	Farbechtheit
Bindemittel	Copolymere	Pigmentfärbung
Verdickungsmittel	Copolymere	Pigmentdruck
Dispergiermittel	Polymere, Tenside	Pigmentfärbung
Fixierbeschleuniger	Oxethylate	Pigmentdruck

Farbmittel sind im Hinblick auf mögliche gesundheitliche Risiken die bedeutendste Gruppe der bei Textilien verwendeten Substanzen. In einem europäischen Forschungsprojekt wurden Daten zur mutagenen Wirkung von 281 Farbstoffprodukten, zum Teil aus unveröffentlichten Informationsquellen der Hersteller, zusammengetragen. 14 von ihnen wurden als mutagen eingestuft, für 25 % (71 Textilfarbstoffprodukte) waren die vorhandenen Daten nicht ausreichend, um eine mögliche mutagene Wirkung beurteilen zu können. Insgesamt wird der Anteil problematischer Stoffe unter den eingesetzten Textilfarbstoffen auf 10 % geschätzt [9].

Von den etwa 4.000 im Colour-Index aufgelisteten Farbstoffen sind etwa die Hälfte Azofarbstoffe. Sie stellen somit die mit Abstand bedeutendste Farbstoffgruppe dar. Nicht wenige dieser Azofarbstoffe (circa 500) werden auf der Basis von krebserzeugenden Aminen hergestellt, einige davon (circa 150) sind auch heute noch kommerziell erhältlich. Nach Aufnahme in den Körper können diese Azoverbindungen im Stoffwechsel reaktiv gespalten werden und die entsprechenden aromatischen Amine bilden, aus denen sie synthetisiert wurden. Zur Azospaltung befähigt sind Darmbakterien, aber auch die Leber enthält entsprechende Enzyme. Es gibt zudem experimentelle Hinweise darauf, dass die Azospaltung auch bei der Hautpassage ablaufen kann, und dass Bakterien der Haut in der Lage sind, Azofarbstoffe zu spalten [10]. Diese Erkenntnisse haben im Arbeitsschutz dazu geführt, dass alle Azofarbstoffe so behandelt werden, wie es der entsprechenden Aminkomponente entspricht. Die TRGS 614 (Technische Regel für Gefahrstoffe) enthält weitgehende Verwendungsbeschränkungen für im Anwendungsmedium lösliche Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können.

Nach Kenntnis des BfR sind derzeit etwa 800 Farbmittel für Textilien in Gebrauch. Die deutsche Industrie hat schon seit langem auf die Verwendung von Azofarbstoffen verzichtet, die krebserzeugende aromatische Amine abspalten können. Man muss aber davon ausgehen, dass in einigen importierten Textilien, insbesondere aus Nicht-EU-Staaten, solche problematischen Farbstoffe enthalten sein können. Hier greifen das Verwendungsverbot der Bedarfsgegenständeverordnung sowie der europäischen Richtlinie 2002/61/EC, d.h. es dürfen keine

Textilien mit entsprechenden Farbstoffen in den Verkehr gebracht werden, wenn die Grenzwerte überschritten sind.

## 5 Allergische Reaktionen auf Bekleidungstextilien

Beim Tragen von Textilien können Unverträglichkeitsreaktionen wie beispielsweise gegen Wolle auftreten, echte allergische Reaktionen sind dagegen vergleichsweise selten [11-14]. In deutschen Hautkliniken werden Kontaktallergien in etwa 1-2 % der Fälle Textilien zugeordnet. Zwar sind allergische Reaktionen auf alle Gruppen von Textilhilfs- und Farbstoffen bekannt, zurzeit sind in Deutschland für textilbedingte Kontaktallergien jedoch hauptsächlich Farbstoffe bedeutsam. Als auslösende Substanzen wurden vor allem bestimmte Dispersionsfarbstoffe identifiziert. Hauteng getragene Kleidungsstücke aus Chemiefasern stellen hierbei ein besonderes Gefährdungspotenzial dar. Unter dem Stichwort „Strumpffarbenallergie“ ist das Phänomen in den 1970iger Jahren in die Literatur eingegangen, in den 1990iger Jahren wurden so genannte „Leggingsallergien“ beschrieben. Wichtig ist die Echtheit der Färbung, denn insbesondere bei mangelnder Schweißechtheit kann es beim Tragen solcher Textilien zum Ausbluten des Farbstoffes und, im Falle allergieauslösender Farbstoffe, zu Kontaktdermatitiden kommen.

Im Zusammenhang mit der textilbedingten Kontaktdermatitis werden 49 Farbstoffe als Kontaktallergene bezeichnet, von denen etwa zwei Drittel Dispersionsfarbstoffe sind [15-19]. Nach Auswertung der Literatur und Diskussion in der AG Textilien hat das BgVV seinerzeit acht Farbstoffe benannt, die nicht mehr bei Bekleidungstextilien verwendet werden sollten. Dies sind im einzelnen: Dispersionsblau 1 (DB 1), Dispersionsblau 35 (DB 35), Dispersionsblau 106 (DB 106), Dispersionsblau 124 (DB 124), Dispersionsgelb 3 (DG 3), Dispersionsorange 3 (DO 3), Dispersionsorange 37/76 (DO 37) und Dispersionsrot 1 (DR 1) (siehe Tabelle 3). Chemisch handelt es sich um zwei Anthrachinonfarbstoffe (DB 1, DB 35), ansonsten um Azofarbstoffe (DB 106, DB 124, DG 3, DO 3, DO 37, DR 1).

**Tabelle 3: Farbstoffe mit sensibilisierendem Potential, die bei Bekleidungstextilien nicht mehr verwendet werden sollten**

Colour Index Name	Nummer
Dispersionsblau 1	64500
Dispersionsblau 35	-
Dispersionsblau 106	-
Dispersionsblau 124	-
Dispersionsgelb 3	11855
Dispersionsorange 3	11005
Dispersionsorange 37/76	-
Dispersionsrot 1	11110

Zwischenzeitlich liegen weitere Forschungsergebnisse zu Kontaktallergien, ausgelöst durch Dispersionsfarbstoffe in Textilien, vor. Im Rahmen eines Kooperationsprojektes der Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures (ETAD) mit Dermatologen wurden Patienten mit textilbedingten allergischen Hautreaktionen einem Patch-Test auf zwölf Dispersionsfarbstoffe unterzogen. Die als Auslöser der Hautreaktion vermuteten Textilien wurden anschließend analysiert. Bei den Textilien handelte es sich überwiegend um Jacken und Hosen aus Celluloseacetat (CA), zum Teil mit Beimischungen anderer Fasern (CA-blend) aus Polyester (PES), Polyester/Baumwoll-Mischungen oder Elasthan/Polyamid Gemisch. Die Farbechtheiten lagen zwischen 1 und 5. In 22 von 27 Textilproben wurden insgesamt 35 verschiedene Dispersionsfarbstoffe nachgewiesen. Neun davon sind als Kontaktallergene bekannt. Am häufigsten nachgewiesene Dispersionsfarbstoffe mit allergischem Potenzial waren: Blue 106 (9 Proben), Yellow 3 (8 Proben), Red 1 (5 Pro-

ben), Blue 102 (4 Proben), Blue 124, Orange 27/76 und Brown 1 (je 3 Proben). Sechs allergisierende Dispersionsfarbstoffe wurden in CA-Textilien, vier in CA-blend Textilien und zwei in PES Textilien nachgewiesen. Nur Blue 106 war in allen vier Stoffkategorien vorhanden. Orange 37/76 konnte nur in PES nachgewiesen werden. Übereinstimmungen zwischen analytischem Nachweis im Textil und positivem Patch-Test ergaben sich für die Dispersionsfarbstoffe Blue 106 (in 8 Fällen), Blue 124 (4 Fälle), Yellow 3 (ein Fall), Brown 1 und Red 1 (je ein Fall) [20, 21]. Alle genannten Farbstoffe sind auf der Liste der allergisierenden Dispersionsfarbstoffe des Ökotex Standards 100 und anderer Ökolabel enthalten.

Sichere epidemiologische Aussagen zur Inzidenz Farbstoff-bedingter Kontaktallergien sind auf der Basis der vorliegenden wissenschaftlichen Berichte nicht möglich. Auch die Bedeutung einzelner Farbstoff-Individuen ist sehr schwer abzuschätzen, denn in klinischen Studien wurden in der Regel nur wenige ausgewählte Farbstoffe epikutan getestet. Häufig wird über Kreuzreaktionen mit anderen Farbstoffen, aber auch mit p-Phenylendiamin berichtet. Ursache dafür könnte sein, dass mögliche Spaltprodukte einiger Azofarbstoffe (aromatische Amine) strukturell mit p-Phenylendiamin verwandt sind (DB 124, DB 106, DO 3, siehe Abb. 1).

Abbildung 1: Strukturformeln von Dispersionsorange 3 und p-Phenylendiamin

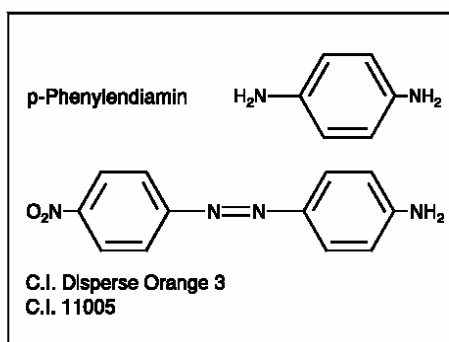


Abb. 1: Strukturformeln von Dispersionsorange 3 und p-Phenylendiamin

## 6 Prüfprogramm für die toxikologische Bewertung von Textilchemikalien

Die Arbeitsgruppe Textilien hat Grundsätze zur toxikologischen und allergologischen Prüfung erarbeitet [22]. Auf deren Basis hat die deutsche Industrie ein Prüfprogramm durchgeführt, in dem Hersteller von Textilhilfsmitteln und Textilfarbstoffen ihre Produkte im Hinblick auf die gesundheitliche Unbedenklichkeit der damit ausgerüsteten, bearbeiteten bzw. gefärbten Bekleidungstextilien überprüft haben. Grundsätzlich sollten für jede Substanz Informationen über erbgutverändernde oder krebserzeugende sowie sensibilisierende Eigenschaften vorliegen. Der Untersuchungsumfang sollte sich jedoch an der zu erwartenden Exposition orientieren. Substanzen mit einem Molekulargewicht über 700 oder einem Wasser-Oktanol-Verteilungskoeffizienten  $\log Pow < -1$  bzw.  $> 6$  sowie Substanzen, die nachweislich nicht bioverfügbar sind, wurden nicht geprüft.

### 6.1 Untersuchungen zur Mutagenität und sensibilisierenden Eigenschaften von Textilhilfsmitteln

Aus der Gruppe der Textilhilfsmittel wurden folgende, repräsentative Vertreter mengenmäßig bedeutsamer Inhaltsstoffe von Textilhilfsmitteln aus vier Textilhilfsmittelgruppen toxikologisch untersucht: Egalisiermittel (Benzyltrimethylammoniumchlorid, Dimethylbenzyl-C<sub>12-18</sub>-alkylammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid)), Lauffaltenverhinderer (sulfatiertes Fettsäure-

dialkylamid), Antielektrostatika (Di-n-Butylphosphat, Alkylpolyglykoetherphosphorsäureester), Hydrophobiermittel (Aluminiumoxychlorid). Für 16 Textilhilfsmittelgruppen wurde aufgrund des hohen Molekulargewichtes keine Priorität für toxikologische Prüfungen gesehen. Für zwei Gruppen waren bereits Daten vorhanden (Avivagemittel, Weichmachungsmittel). Restgehalte dieser Textilhilfsmittel nach der ersten Wäsche lagen im Bereich von  $< 0,1\%$  bis  $3,7\%$ , die Migration in künstliche Schweißlösung (DIN 54020) betrug maximal  $1,9\%$  (Aluminiumoxychlorid). Alle Substanzen waren negativ bei Prüfung auf Mutagenität im Ames-Test sowie im Mikrokerntest. Die sensibilisierende Wirkung von Benzalkoniumchlorid ist aufgrund positiver Resultate aus Untersuchungen an Testkollektiven sowie an speziell exponierten Gruppen bekannt. Die anderen Substanzen waren im Tierversuch (Magnusson-Kligmann-Test) nicht sensibilisierend. Für Benzalkoniumchlorid wurde ein Restgehalt von  $1,4\%$  sowie eine Migration von  $0,1\%$  aus methodischen Gründen vor der ersten Wäsche ermittelt. In der Regel sind jedoch zwei bis drei industrielle Wäschen nach Anwendung dieser Substanz üblich, so dass Restgehalt und Migration bei Bekleidungstextilien unter realen Bedingungen niedriger sein sollten [23].

## 6.2 Untersuchungen zur Mutagenität von Farbstoffen

Nicht in das Prüfprogramm aufgenommen wurden Pigmente und Reaktivfarbstoffe, bei denen nicht mit einer erheblichen Exposition des Verbrauchers gerechnet werden kann, ferner Naphtholfarbstoffe aufgrund ihres Verteilungskoeffizienten ( $\log P_{OW} > 6$ ) sowie Direktfarbstoffe mit einem Molekulargewicht über 700 oder einem Verteilungskoeffizienten  $\log P_{OW} > -1$ . Bei den anderen Farbstoffklassen wurde davon ausgegangen, dass bei einer Echtheit  $< 4$  eine relevante Migration und damit eine mögliche Exposition  $> 1\ \mu\text{g}$  pro Kilogramm Körpergewicht und Tag nicht auszuschließen ist. Handlungsbedarf wurde daher für bestimmte Dispersionsfarbstoffe, insbesondere bei Verwendung für Polyamid und Polyacetat gesehen, die aufgrund ihrer Marktbedeutung auch zur Anwendung kommen und bei denen von einer relevanten Exposition des Verbrauchers ausgegangen werden muss. Insgesamt zehn Dispersionsfarbstoffe wurden auf Mutagenität und sensibilisierendes Potenzial hin untersucht. Die Farbstoffe C.I. Disperse Orange 30, Red 73, Red 167, Red 82, Orange 49, Red 54, Blue 79, Blue 73 und Red 11 waren positiv im Ames-Test, jedoch negativ im Mikrokerntest. Ein weiterer Mutagenitätstest war negativ für Orange 30, Red 54, Blue 79, Blue 73 (getestet im HGPRT-Test) sowie für Red 11 (UDS-Test). Für Red 73, Red 167 und Red 82 wird aufgrund von Strukturähnlichkeiten zu nicht mutagenen Farbstoffen davon ausgegangen, dass auch diese kein mutagenes Potenzial besitzen. Orange 49 wurde nicht weiter untersucht, da dieser Farbstoff nicht mehr bedeutsam ist. Yellow 211 war in allen drei Testsystemen negativ [23].

## 6.3 Untersuchungen zu sensibilisierenden Eigenschaften von Farbstoffen

Im Magnusson-Kligman-Test waren Orange 30 und Red 82 sensibilisierend. Diese Farbstoffe wurden anschließend im Local Lymph Node Assay untersucht. In diesem Testsystem wird die Proliferation von T-Lymphozyten im Lymphknoten von Mäusen nach dermalen Applikation einer Testsubstanz über den Einbau von radioaktiv markiertem Thymidin bestimmt. Bei beiden Farbstoffen war die Lymphozytenproliferation nicht erhöht, nachdem Konzentrationen von bis zu  $30\%$  aufgetragen wurden. Es kann davon ausgegangen werden, dass Orange 30 und Red 82 allenfalls über ein schwaches sensibilisierendes Potenzial verfügen. Von einer Gefährdung des Verbrauchers durch Textilien, die mit diesen Farbstoffen gefärbt wurden, muss nicht ausgegangen werden [24, 25].

Untersuchungen zur Hautpenetration von Orange 30 und Red 82 wurden *in vitro* mit humaner Haut und mit Schweinehaut durchgeführt. Für Auftragungsmengen von  $10\ \mu\text{L}$  gesättigter,

synthetischer Schweißlösung pro  $\text{cm}^2$  war die Absorptionsrate unterhalb der Nachweisgrenze von  $0,001 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$ . Auftragungsmengen von  $200 \mu\text{L}$  gesättigter, synthetischer Schweißlösung pro  $\text{cm}^2$  führten bei Disperse Orange 30 zu Absorptionsraten von  $0,004 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$  und einer gesamten Aufnahme von  $0,16 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  in 48 Stunden (humane Haut) bzw.  $0,022 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$  und einer gesamten Aufnahme von  $0,86 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  in 48 Stunden (Schweinehaut). Für Red 82 blieb auch bei dieser Auftragungsmenge die Penetration unterhalb der Nachweisgrenze. Bei Untersuchungen zur Hautpenetration aus Aceton-Abscheidungen lag die Absorptionsrate unterhalb der Nachweisgrenze (Orange 30:  $< 0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , entsprechend 8 % bei einer Dosis von  $0,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  bzw. 0,8 % bei  $6,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ; Red 82:  $< 0,02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  entsprechend 33 % bei einer Dosis von  $0,06 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  bzw. 3,3 % bei  $0,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), wenn humane Haut verwendet wurde. Bei Verwendung von Schweinehaut betrug die Absorption über 48 Stunden in Abhängigkeit von der Rezeptorflüssigkeit bei Orange Rot maximal 54 % ( $0,007 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$  bei einer Dosis von  $0,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) und bei Disperse Red 79 % ( $0,002 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$ ) [26].

## 7 Exposition

Ein essentieller Bestandteil jeder Risikoabschätzung ist die Exposition. Nach bisheriger Kenntnis ist es bei Textilfarbstoffen praktisch nicht möglich, hierfür einen bestimmten Wert anzugeben, da die Freisetzung sehr unterschiedlich sein kann. Bei Farbstoffen ist sie davon abhängig, welche Farbstoffklasse, welche Farbstoffgehalte (Farbtiefen) und welche Echtheit auf dem jeweiligen textilen Substrat betrachtet werden. Dazu müssen noch die Tragebedingungen und die Hautresorption berücksichtigt werden.

Um Kenntnisse über die Freisetzung von Farbstoffen aus Textilien zu gewinnen, wurden in der jüngsten Vergangenheit verschiedene Forschungsaktivitäten sowohl seitens der Industrie als auch von Forschungsinstituten durchgeführt, mit dem Ziel, eine Datenbasis für allgemein akzeptierte Modelle zur Migration von Stoffen aus Textilien zu schaffen. Textilien und Bekleidung sind auch ein Schwerpunktthema des von der Europäischen Kommission initiierten Programms „EIS-CHEMRISKS“ „Risks from chemicals released from consumer products/articles“ [27].

Für die Exposition mit Farbstoffen aus Bekleidungstextilien gab es bis vor einiger Zeit nur eine verwertbare Datenbasis, eine Studie der Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers (ETAD) [28]. Im Rahmen dieses Projektes wurde die Abgabe von Farbstoffen aus Bekleidungstextilien bestimmt, indem jeweils  $500 \text{ cm}^2$  gefärbte Textilproben für vier Stunden bei  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  in Prüflösungen nach DIN 54020 (Bestimmung der Schweißechtheit von Färbungen und Drucken) aufbewahrt wurden. Aus der dabei freigesetzten Farbstoffmenge wurde die dermale Exposition (externe Exposition) mit Farbstoffen aus Textilien beim Tragen abgeschätzt. Dabei wurden Textilien mit unterschiedlichen Flächengewichten und Farbstoffgehalten untersucht, aus jeweils  $500 \text{ cm}^2$  Textilprobe wurden  $0,1$  bis  $300 \mu\text{g}$  Farbstoff extrahiert. Dabei ergaben sich bei Textilien mit hoher Farbechtheit Freisetzungen von  $< 1 \mu\text{g}$  pro simuliertem Trageereignis. Bezogen auf die untersuchte Fläche bzw. auf eine gleich große exponierte Haut erhielt man eine Flächendosis von  $< 2 \text{ ng}/\text{cm}^2$ . Die höchste gemessene Freisetzungsrate betrug  $0,4 \text{ mg}$  pro simuliertes Trageereignis.

In diesem Fall wurde 0,18 % des Farbstoffs freigesetzt (Migrationsfaktor 0,18 %), woraus sich eine flächenbezogene Dosis von  $0,7 \mu\text{g}$  pro  $\text{cm}^2$  errechnen lässt. Bei der Bewertung muss jedoch berücksichtigt werden, dass in der Praxis nach zwischenzeitlichem Waschen die Freisetzungsraten niedriger sind. Andererseits handelte es sich bei den Proben um Textilien, die nach dem Stand der Technik gefärbt wurden, bei mangelhaft gefärbten Textilien sind auch höhere Freisetzungsraten möglich. Zudem wurden mechanische Einflüsse, wie sie

beim Tragen von Bekleidungstextilien auftreten, nicht erfasst. Hierzu leisten die Ergebnisse eines vom Bundesministerium für Gesundheit geförderten Forschungsvorhabens „Entwicklung praxisgerechter Modelle für die Exposition mit chemischen Stoffen aus Textilien“ einen Beitrag [29]. Im Deutschen Wollforschungsinstitut in Aachen (DWI) wurde ein Tragesimulator entwickelt, mit dem die Freisetzung von Textilfarbstoffen und Textilhilfsmitteln aus Textilien unter simulierten Gebrauchsbedingungen untersucht wurde. Im Tragesimulator hatten dynamische Prozesse (Reibung) eine erhebliche Auswirkung auf die Migration. Im dynamischen Hautmodell (1 h, 37 °C) mit alkalischer Schweißlösung wurde bei einem Farbstoff ein Migrationsfaktor von 0,26 % entsprechend einer Flächendosis von 1,1 µg pro cm<sup>2</sup> Haut für den Farbstoff Palatinechtmarineblau ermittelt [29]. In weiterführenden Tests wurden gefärbte Textilien im Tragesimulator über 28 Trage-Waschzyklen untersucht. Hierbei wurden sowohl verschiedene Fasern (Wolle, Baumwolle, Polyamid, Acetat) als auch unterschiedliche Farbstoffe (Direktfarbstoffe und Dispersionsfarbstoffe) mit und ohne Zugabe von Textilhilfsmitteln verglichen. Zusätzlich wurde die Farbechtheit nach DIN 54020 geprüft. Es wurde gezeigt, dass die Farbechtheit für die verschiedenen Fasertypen von der aufgetragenen Farbstoffmenge abhängig ist. Die Menge der unter Simulation von Tragebedingungen freigesetzten Farbstoffe korrelierte hingegen nicht mit der Farbechtheit. Vielmehr hatten sowohl die Kombination der Fasertypen und Farbstoffe als auch die Testbedingungen, unter anderem auch der pH-Wert der Elutionslösung, einen großen Einfluss auf die Migration. So betrug die Migrationsrate während des ersten Waschzyklus für den Farbstoff AB158 aus Wolle bei saurer Elution 0,8 %, für den Farbstoff DB116 aus Baumwolle hingegen 8 %. Unter alkalischen Elutionsbedingungen waren die eluierbaren Anteile geringer. Beim letzten Waschzyklus wurden nur 0,2 bis 0,5 % der ursprünglich aufgetragenen Farbstoffmengen freigesetzt. Die Migration der Farbstoffe kann durch Nachbehandlung der Textilien und die Verwendung von Textilhilfsmitteln reduziert werden [30].

In einem weiteren Projekt der ETAD wurde versucht, die durchschnittliche Exposition mit Dispersionsfarbstoffen aus gefärbten Bekleidungstextilien für einen typischen Zeitraum (50 Wäsche-/Tragezyklen) experimentell zu erfassen [31]. In einer ersten Extraktion wurden je nach Farbtiefe bis zu 0,43 % des Textilfarbstoffs in das Extraktionsmedium abgegeben. Daraus errechnet sich eine Flächendosis von bis zu 0,28 µg pro cm<sup>2</sup>. Nach fünf Waschgängen reduzieren sich die Freisetzungsraten auf ca. ein Drittel des Ausgangswerts. Aus allen Migrationsergebnissen wurden für den Untersuchungszeitraum mittlere externe Expositionen von < 0,005 bis 0,067 µg pro cm<sup>2</sup> errechnet. Unter der Annahme von 1 m<sup>2</sup> Expositionfläche und 70 kg Körpergewicht lassen sich davon mittlere externe Expositionen von < 0,71 bis 9,7 µg pro Kilogramm Körpergewicht ableiten. Bei Kontaktallergien muss jedoch angenommen werden, dass für die Risikobetrachtung nicht durchschnittliche Expositionen, sondern die Spitzenexposition ausschlaggebend ist [32, 33].

Bei der Hautpenetration muss berücksichtigt werden, dass zum einen erhebliche Unterschiede zwischen verschiedenen Farbstoffen bestehen und zum anderen die Penetrationsrate von der Konzentration abhängt. So wurde bei einem *in-vitro*-Experiment mit Schweinehaut bei einer Flächendosis von 0,2 µg pro cm<sup>2</sup> keine Hautpenetration nachgewiesen, während bei einer höheren Flächendosis von 4,2 µg pro cm<sup>2</sup> eine Hautpenetration gemessen wurde [34, 35]. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass die interne Exposition mit Dispersionsfarbstoffen bei echt gefärbten Textilien gering ist. Dagegen muss beim Tragen nicht schweißecht gefärbter Textilien auch mit einer internen Exposition gerechnet werden, deren Höhe wiederum von der Hautpenetrationsfähigkeit der jeweiligen Farbstoffe abhängt.

Aus den wenigen vorliegenden Migrationsdaten lässt sich zusammenfassend abschätzen, dass die externe Exposition von Verbrauchern mit Farbstoffen aus nach dem Stand der Technik gefärbten Textilien (Echtheiten zwischen 4-5 und 2-3) bezogen auf die Fläche der

Haut zwischen 1 ng und 1 µg pro cm<sup>2</sup> beträgt. Im Falle mangelhafter Färbetechnik muss jedoch mit erheblich größeren Freisetzungsraten gerechnet werden, zahlenmäßige Angaben hierzu liegen jedoch nicht vor. Im Dosisbereich von 1 µg pro cm<sup>2</sup> können bei potenten Allergenen wie Kathon oder Chrom (VI) allergische Reaktionen nicht ausgeschlossen werden. Für Dispersionsfarbstoffe, deren sensibilisierendes Potenzial wahrscheinlich viel geringer ist, gibt es für eine fundierte Risikoabschätzung und die Ermittlung „praktisch sicherer Flächendosen“ nicht genügend quantitative Daten.

Bei den Textilhilfsmitteln ist die Datenbasis noch schlechter.

### 7.1 Freisetzung von Substanzen aus Textilien (Migration)

#### Allgemeine Hinweise zu Migrationsmessung

Basierend auf den in der AG Textilien zusammengetragenen Daten wurde festgestellt, dass die Elution als einfache und praxisingerechte Methode zur Migrationsmessung von Farbstoffen geeignet ist. Sie liefert zu anderen Methoden vergleichbare Werte, muss jedoch bezüglich Probenvorbereitung, Elutionsmittel, pH-Wert, Flottenverhältnis, Temperatur, Zeit und mechanischen Einflüssen (Schütteln, Rühren) standardisiert werden. Für Hilfsmittel und Ausrüstungsmittel gibt es keine vergleichbaren Untersuchungen, der Einfachheit halber empfiehlt die AG Textilien jedoch dieselbe Methodik. Das BfR schlägt folgende Vorgehensweise vor [36]:

- 0,5 g ungewaschenes Textilgewebe wird in 25 ml artifiziellm Schweiß (Flottenverhältnis 1:50) für 60 Minuten bei 40 °C mit 90 Umdrehungen pro Minute geschüttelt.
- Es wird sowohl saure als auch alkalische Schweißlösung nach DIN 54020 verwendet.
- Die Freisetzung wird mit einer geeigneten analytischen Methode quantifiziert und auf 1 g bzw. 1 cm<sup>2</sup> Gewebe bezogen.
- Der höhere Wert geht in die Expositionsabschätzung ein.

Diese Messung der ersten Migration dient der Abschätzung der Stoffmengen, die während des ersten Trageereignisses von 16 Stunden aus dem untersuchten Textil freigesetzt werden. Werden Textilien – wie heute vielfach üblich – vor dem ersten Tragen gewaschen, reduziert sich der Wert für die erste Migration.

Die Freisetzung von Substanzen aus Textilien verändert sich im Verlaufe der Gebrauchsdauer. Aus den Studien des DWI und der ETAD lassen sich drei wesentliche Ergebnisse ableiten:

1. Die Migrationswerte variieren beträchtlich, abhängig von der Faserart, dem verwendeten Farbstoff, der Auftragungsmenge, der Farbtiefe, dem Extraktionsmittel und der Nachbehandlung.
2. Trotz der großen Unterschiede kann die Exposition in Standardverfahren abgeschätzt werden, wobei zwischen Textilfarb- und -hilfsmitteln unterschieden werden kann.
3. Die Migrationsrate nach 28 simulierten Wasch-/Tragezyklen beträgt weniger als 10 % des für die erste Migration gemessenen Wertes.

Für Textilhilfsmittel liegen nur sehr wenige Daten zur Migration vor. Bei ihnen muss unterschieden werden zwischen Hilfsmitteln, die bei der Herstellung der Textilflotte zugefügt werden, die aber nicht auf dem Textil verbleiben sollen, und Ausrüstungsmitteln, die bestimmungsgemäß auf das Textil aufziehen. Zur ersten Gruppe zählen sehr hydrophile Substanzen wie Tenside. Diese werden während des Herstellungsprozesses oder spätestens bei der Textilwäsche praktisch vollständig abgelöst, so dass hier nur von einer geringen Migrations-

rate eventueller Reste auszugehen ist. Weniger hydrophile Substanzen mit einer bestimmten Faseraffinität finden jedoch auch Verwendung. Für einen Bestandteil eines Hydrophobiermittels wurde eine Migrationsrate von 1,9 % experimentell ermittelt. Zur zweiten Gruppe gehören die hydrophoben Substanzen, die nur gering schweißlöslich sind, bei entsprechenden Untersuchungen blieb eine mögliche Migration fast immer unter der Nachweisgrenze. Für Egalisiermittel wurden Raten für die erste Migration von 0,1 bis 0,2 % gemessen.

## 7.2 Modell zur Abschätzung der Exposition

Die Grundlage für eine Abschätzung der Exposition aus Bekleidungstextilien sind zum einen Migrationsdaten. Zum anderen sind Daten zur Hautpenetration der betreffenden Substanzen erforderlich. In der Praxis müssen jedoch mangels experimenteller Daten für die Migration und die Hautpenetration entsprechende Abschätzungen vorgenommen werden. In der Regel liegen jedoch Daten über die Gehalte der Substanzen in Textilien vor.

Auf der Basis der ausgewerteten Studien empfiehlt die AG Textilien die folgenden Default-Werte als worst case-Annahmen, soweit keine Messergebnisse vorliegen [36] (Tabelle 4). Diese Default-Werte basieren auf exemplarisch ermittelten experimentellen Daten für die erste Abschätzung einer möglichen Exposition:

**Tabelle 4: Empfohlene Default-Werte als worst case-Annahme, sofern keine anderen Werte vorliegen**

Substanzklasse	Migrationsrate	Penetrationsrate
Farbstoffe	0,5 %	1 % */**
Hydrophile Textilhilfsmittel	2 %	5 % *
Hydrophobe Textilhilfsmittel	0,1 %	50% *

\* Ausnahme Molekulargewicht >700 oder logPow <-1 oder >6

\*\* bei der Berechnung der Exposition in Schwitzzonen wird eine Penetrationsrate von 2 % herangezogen

Wichtige Parameter, welche die Exposition weiterhin beeinflussen können, sind das Flächengewicht des Textils, die Größe der exponierten Hautfläche, das Körpergewicht sowie individuelle Tragebedingungen und Waschprozesse. Für Expositionsrechnungen werden folgende Annahmen zugrunde gelegt:

- Flächengewicht des Textils 100 g/m<sup>2</sup>
- Exponierte Hautfläche 1 m<sup>2</sup>
- Körpergewicht 60 kg

### 7.2.1 Akute und chronische Exposition

Es ist sinnvoll, bei der Abschätzung der Exposition zwischen einer akuten Exposition beim Tragen neuer Textilien mit möglicherweise höherer Migrationsrate sowie einer chronischen Exposition während der Gebrauchsdauer zu differenzieren. Diese Differenzierung bezieht sich nicht nur auf das Freisetzungsszenario, wie es durch die experimentellen Daten aus den Versuchen mit simulierten Wasch-/Tragezyklen belegt wird, sondern auch auf die Toxizität. Für die Abschätzung der akuten Exposition und für eine Risikoabschätzung bezüglich akuter Vergiftungen und allergischer Reaktionen werden die Daten zur ersten Migration herangezogen. Zur Ermittlung der mittleren chronischen Exposition und zur Risikoabschätzung sub-chronischer und chronischer Toxizität kann hilfsweise ein Zehntel des ersten Migrationswerts verwendet werden, da Ergebnisse aus aufwändigen Messungen unter simulierten Tragebedingungen in der Regel nicht vorliegen. In beiden Fällen handelt es sich um eine worst case-Abschätzung.

Die beschriebene Vorgehensweise soll an einem einfachen Beispiel für einen Farbstoff (Farbstoffgehalt 1 %) erläutert werden. Nach den obigen Annahmen gilt:

Exponierte Fläche	Flächengewicht	Farbstoffgehalt	Migrationsanteil
1 m <sup>2</sup>	100 g/m <sup>2</sup>	10 g/kg	0,5/100

Hieraus ergibt sich eine externe Personendosis von 5 mg. Die folgenden Expositionsszenarien können betrachtet werden:

### Szenario A: akute Exposition

Externe Körperdosis	5 mg/60	= 83 µg/kg Körpergewicht
Interne Körperdosis (Penetrationsrate 1 %)	83 µg/100	= 0,83 µg/kg Körpergewicht
Externe Flächendosis (exp. Fläche 1 m <sup>2</sup> )	5 mg/10.000	= 0,5 µg/cm <sup>2</sup> Körperfläche

### Szenario B: mittlere chronische Exposition

Externe Körperdosis	5 mg/60/10	= 8,3 µg/kg Körpergewicht
Interne Körperdosis (Penetrationsrate 1 %)	8,3 µg/100	= 83 ng/kg Körpergewicht
Externe Flächendosis (1 m <sup>2</sup> )	5 mg/10.000/10	= 0,05 µg/cm <sup>2</sup> Körperfläche

#### 7.2.1.1 Spezielle Expositionsberechnungen

Die Annahmen im beschriebenen Expositionsmodell sind nur anwendbar für Textilien, die nach dem Stand der Technik gefärbt wurden. Im Falle von Textilien, die nicht nach dem Stand der Technik hergestellt wurden, können höhere Migrationsraten und somit auch eine höhere Exposition auftreten. Liegen im konkret zu betrachtenden Fall Daten zu einzelnen Parametern vor, können die entsprechenden Rechenmodelle diesbezüglich angepasst werden. So wird eine realistischere Abschätzung der Exposition erreicht. Zu folgenden Parametern ist eine entsprechende Korrektur möglich:

- Expositionsfläche, insbesondere für Textilien, die nur mit bestimmten Körperpartien in Berührung kommen
- Flächengewicht
- Migrationsrate nach experimenteller Bestimmung
- Penetrationsrate nach experimenteller Bestimmung
- Trageverhalten
- Körpergewicht, z.B. um die Exposition für Kinder abzuschätzen
- Berücksichtigung von Schwitzzonen, z.B. bei Sportkleidung. Hier kann jedoch für Farbstoffe eine worst case-Hautpenetrationsrate von 2 % herangezogen werden sowie gegebenenfalls eine entsprechend geringere relevante Körperoberfläche.

## 8 Waschmittelrückstände und -additive

Daten zu Waschmittelrückständen auf Textilien gibt es insbesondere aus dem gewerblichen Bereich. Bei der Untersuchung von Reklamationsfällen, deren Häufigkeit mit ca. 1:10<sup>7</sup> angegeben wird, zeigte sich, dass die Restgehalte von Tensiden in den meisten Fällen 100 ppm nicht überschritten, während organische und anorganische Inkrustationen überwiegend unter 1 % (10.000 ppm) lagen. Die pH-Werte lagen in der Mehrzahl der untersuchten Proben zwischen pH 6 und pH 8, der Wert von pH 10 wurde nicht überschritten. Aus Waschversuchen mit Markenwaschmitteln in Haushaltswaschmaschinen lässt sich ableiten, dass mit Rest-

gehalten an Seifen und Tensiden von > 1000 ppm zu rechnen ist, abhängig von der Art des Gewebes und der Zusammensetzung des Waschmittels. Zeolith-Restgehalte (Phosphat-Ersatzstoff) wurden in einem Fall mit fast 37.000 ppm ermittelt. Auch nach der Umstellung auf Phosphat-Ersatzstoffe ergaben sich, abgesehen von einzelnen Fällen von Unverträglichkeitsreaktionen, aus umweltmedizinischer Sicht keine Hinweise auf gesundheitliche Gefährdungen der Verbraucher durch Waschmittelrückstände in Textilien.

Zur ökologischen Optimierung der Haushaltswäsche (Energie- und Wassersparen) wurde bei modernen Haushaltswaschmaschinen eine Halbierung des Wasserverbrauchs erreicht. Von den deutschen Verbänden der Waschmittel- und Waschmaschinenherstellenden Industrie wurde eine Arbeitsgruppe „Dermatologische Aspekte beim Waschen“ eingerichtet, die aktuelle Daten zu Waschmittelrückständen und deren dermatologischer Relevanz erheben soll.

Neben der primären Waschwirkung, also der Schmutzentfernung, spielen bei Waschmitteln zunehmend sekundäre Waschwirkungen wie Verhinderung von Verfärbungen, Ausblutungen oder Inkrustierungen auf Geweben oder Waschmaschinenteilen eine Rolle. Diese Wirkungen werden in der Regel durch Zugabe entsprechender Additive erzielt. Inkrustierungen und Vergraugung werden durch den Einsatz von Polymeren, wie Polycarboxylaten, verhindert, die Calcium- und Magnesiumverbindungen dispergieren. Weitere Polymere ziehen als Schutzschicht auf die Fasern und verbleiben auch nach dem Waschen auf dem Textil. Zur Inhibition der Farbübertragung wird häufig Polyvinylpyrrolidon (PVPP) eingesetzt, das anionische Azofarbstoffe komplexiert. „Color care“ Additive fixieren die Farbstoffe auf dem Gewebe. Hier handelt es sich um spezielle Zusätze, die u.a. ein kationisches Polymer enthalten, das mit anionischen Farbstoffmolekülen auf dem Gewebe einen wasserunlöslichen Komplex eingeht.

Weiterhin von Bedeutung sind Riechstoffe, die sowohl Waschmitteln als auch Weichspülern und Bügelhilfen beigefügt werden. Hier sind allergische Reaktionen möglich. Es wird geschätzt, dass 10 % der Patienten mit Kontaktekzemen und 1 bis 2 % der Gesamtbevölkerung auf Riechstoffe allergisch reagieren [37]. Der wissenschaftliche Ausschuss für kosmetische Mittel und Non-Food-Erzeugnisse der EU (SCCNFP) vertritt die Auffassung, dass für Duftstoffe in Detergenzien und Haushaltschemikalien die gleichen Anforderungen gelten sollten wie für kosmetische Mittel [38]. Der SCCNFP hat Parfüminhaltsstoffe mit bekannter allergener Wirkung gelistet [39] und eine Reihe von Riechstoffen aufgeführt, die nicht in kosmetischen Mitteln enthalten sein dürfen [40]. Die europäische Verordnung über Detergenzien (648/2004/EG) sieht eine Deklarationspflicht allergener Duftstoffe in Waschmitteln ab einer Konzentration von 0,01 % vor.

Die Verwendung von Nitromoschusverbindungen und polycyclischen Moschusverbindungen wird aus ökologischer und toxikologischer Sicht kritisch gesehen. Moschus-Xylol wird aufgrund einer Selbstverpflichtung des Industrieverbandes Körperpflege und Waschmittel (IKW) in Deutschland seit 1994 nicht mehr in neuen Produkten eingesetzt. Die Verwendung in Produkten, die vor 1994 auf dem Markt waren, sollte durch den Einsatz von Ersatzstoffen nach und nach beendet werden. Moschus-Ambrette wurde schon 1983 durch die IFRA (International Fragrance Association) streng eingeschränkt. Die anderen Nitromoschusverbindungen unterliegen bisher keinen Anwendungsbeschränkungen in Waschmitteln, die Hersteller verzichten jedoch zum Teil freiwillig auf deren Verwendung.

Auch bei Waschmitteln liegt der Zusatz von Stoffen mit antibakterieller oder desinfizierender Wirkung im Trend. Derartige Produkte unterliegen der Biozidrichtlinie, seit dem diese 2005 in Kraft getreten ist. Hygienespülern, die wie Weichspüler nach dem Waschen verwendet und nicht mehr ausgespült werden, wird Benzalkoniumchlorid in einer Konzentration von ca. 7 % zugefügt. Benzalkoniumchlorid verfügt über ein sensibilisierendes Potenzial. Als problema-

tisch muss auch die Verwendung von Isothiazolinonen zur Konservierung von Flüssigstärke angesehen werden, da diese Stoffe Kontaktallergene sind und von einem Hautkontakt ausgegangen werden muss.

## 9 Nanotechnologie bei Bekleidungstextilien

Als ein zukunftssträchtiges Anwendungsgebiet für die Nanotechnologie wird auch die Textilerstellung und -veredlung genannt. Unter dem Begriff „Nano“-Ausrüstung wird sowohl die Applikation von Partikeln (Größenordnung von 10 nm bis 100 nm) als auch der Auftrag von oligo- oder polymeren Substanzen, die weiter zu einer dünnen Schicht („web“) vernetzen, verstanden. Die Partikel können kompakt (kristallin oder amorph) sein oder Hohlkörper (Globuli bzw. Tubuli) darstellen, die wiederum spezifische Wirkstoffe enthalten können. Nanopartikel können in Synthefasern eingebunden oder im Rahmen der Endausrüstung auf die Oberfläche der Fasern (frei oder gebunden) aufgelagert werden. Ebenso können die aufgelagerten Schichten die Fasern frei ummanteln oder kovalent mit den Fasermaterialien verbunden sein.

Die Nanotechnologie wird eingesetzt, um den Fasern neue funktionale Eigenschaften zu verleihen. Aus der Fülle möglicher Anwendungen sind bisher jedoch nur wenige in am Markt verfügbaren Textilprodukten realisiert. Beispiele für die Verwendung von Nanopartikeln stellen die Biozidausrüstung von Fasern mit Hilfe von Silberpartikeln sowie die Sonnenschutz-ausrüstung mit Titandioxid oder Zinkoxid dar. Auch eine schmutzabweisende Wirkung kann durch Oberflächenstrukturierung (Lotus-Effekt) mit Hilfe von Silica bzw. eine hydro- und oleophobe Ausrüstung erzielt werden. Insbesondere bei den letztgenannten Beispielen ergeben sich Abgrenzungsprobleme zwischen „nanotechnologischer“ und „normaler“ Ausrüstung.

Wachsende Marktanteile zeigen so genannte Kosmeto-Textilien, darunter insbesondere Damenstrumpfhosen. Üblicherweise handelt es sich dabei um Nanokapseln, die mit Kosmetika gefüllt sind und bei mechanischer und/oder thermischer Belastung ihren Inhalt freisetzen. Bislang besteht die Schwierigkeit darin, die Textilien so auszurüsten, dass die gewünschte Funktion längerfristig erhalten bleibt, also möglichst permanent ist und insbesondere die mechanische und thermische Beanspruchung der Wäschepflege übersteht. Ein weiteres Problem bei nanotechnologischen Ausrüstungen ist der Erhalt der haptischen Eigenschaften (Griffigkeit, Biegsamkeit) des Textils. Zudem stellt die Nano-Ausrüstung einen nicht zu vernachlässigenden Kostenfaktor dar.

Im Hinblick auf ein mögliches Gefahrenpotenzial stehen bei Textilien der Abrieb der Nanopartikel und die inhalative oder orale Exposition im Vordergrund. Eine Aufnahme vom Textilmaterial über die Haut ist aufgrund der Größe der Partikel nicht anzunehmen. Spezielle rechtliche Anforderungen an den Einsatz von Nanopartikeln bestehen derzeit nicht. Die Herstellung und Verwendung von Nanopartikeln unterliegt den allgemeinen chemikalienrechtlichen Anforderungen. Bei Textilien, die unter die Regelungen der Bedarfsgegenstandsverordnung fallen, sind die dort getroffenen allgemeinen Vorgaben zu erfüllen. Bei den Kosmeto-Textilien gelten für die Wirkstoffe zusätzlich die Regelungen der Kosmetikverordnung.

## 10 Zusammenfassung

- Beim Tragen von Bekleidungstextilien sind keine systemisch-toxischen Wirkungen durch chemische Substanzen zu erwarten (Ausnahme Kontaktallergien).
- Gesundheitliche Risiken durch Farbstoffe in Bekleidungstextilien sind nur bei mangelhaft gefärbten, nicht farbechten Produkten gegeben. Zieht man in Betracht, dass jedermann rund um die Uhr in engem Hautkontakt mit Bekleidungstextilien steht, dann sind doku-

mentierte Fälle von Kontaktallergien ausgelöst durch Textilien selten. Vermutlich machen textilbedingte Kontaktdermatitiden etwa 1-2 % der Fälle aus.

- Bei Dispersionsfarbstoffen mit einem sensibilisierenden Potenzial in Bekleidungstextilien besteht das Risiko einer Kontaktallergie, wenn die Schweißechtheit < 4 beträgt und ein intensiver Hautkontakt, insbesondere in Schwitzzonen, gegeben ist. Als weiterer Risikofaktor gilt die vorgeschädigte Haut mit unzureichender Barrierefunktion.
- Die folgenden Farbstoffe sollten vorsorglich bei Bekleidungstextilien nicht mehr verwendet werden: Dispersionsblau 1, Dispersionsblau 35, Dispersionsblau 106, Dispersionsblau 124, Dispersionsgelb 3, Dispersionsorange 3, Dispersionsorange 37/76 und Dispersionsrot 1. Weitere Farben mit allergisierendem Potenzial sind inzwischen erkannt und sollten zumindest deklariert werden.
- Aus Vorsorgegründen wurden in der Bedarfsgegenständeverordnung bestimmte Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können, verboten. Es ist davon auszugehen, dass diese Farbstoffe insbesondere noch in importierten Textilien zu finden sind.
- Die Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Färbebeschleuniger (Carrier) bei Bekleidungstextilien ist gesundheitlich nicht unbedenklich und sollte verboten werden.
- Zur Exposition mit Textilhilfsmitteln gibt es praktisch keine Daten.
- Die Exposition mit Farbstoffen, bezogen auf die Fläche der Haut, liegt je nach Farbechtheit zwischen 1 ng und 1 µg pro cm<sup>2</sup>.
- Durch geeignete Modelle kann die Exposition geschätzt werden.
- Die Risikobewertung für die Ausrüstung mit Fluorpolymeren ergab, dass aus Bekleidungstextilien keine besorgniserregende Exposition mit Fluortensiden resultiert.
- Bei antimikrobieller Ausrüstung von Bekleidungstextilien sollten Nutzen und Risiken sorgfältig gegeneinander abgewogen werden. Das BfR empfiehlt, insbesondere auf die Verwendung von Triclosan zu verzichten. Biozide Wirkstoffe sollten in jedem Fall deklariert werden.

## 11 Referenzen

- [1] Textilhilfsmittelkatalog 2000, Konradin Verlag Leinfelden-Echterdingen
- [2] Stilbenderivate als Textilhilfsmittel. Stellungnahme des BgVV. 2001.  
<http://www.bfr.bund.de>
- [3] Gaikem, FJ, Alberts, PJ (1999) Gaschromatografische bepaling van residuen van organotinverbindingen in textielproducten. De Ware-Chemicus 29: 23-33
- [4] Appel, KE, Böhme, C, Platzek, T, Schmidt, E, Stinchcombe, S (2000) Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten. Umweltmed Forsch Prax 5: 67-77
- [5] Washburn ST, Bingman TS, Braithwaite SK, Buck RC, Buxton LW, Clewell HJ, Haroun LA, Kester JE, Rickard RW, Shipp AM (2005) Exposure assessment and risk characterization for perfluorooctanoate in selected consumer articles. Environmental Science & Technology 39: 3904-3910
- [6] Schuster A, Daschner F (2002) Antibakterielle Produkte im Haushalt: Chance oder Risiko? Dtsch Med Wochenschr 127: 2340-2344
- [7] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2006) Triclosan nur im ärztlichen Bereich anwenden, um Resistenzbildungen vorzubeugen. Stellungnahme Nr. 030/2006 des BfR vom 08. Mai 2006.

- [http://www.bfr.bund.de/cm/217/triclosan\\_nur\\_im\\_aerztlichen\\_bereich\\_anwenden\\_um\\_resistenzbildungen\\_vorzubeugen.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/217/triclosan_nur_im_aerztlichen_bereich_anwenden_um_resistenzbildungen_vorzubeugen.pdf)
- [8] Horstmann M, McLachlan MS (1994) Textiles as a source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) in human skin and sewage sludge. *Environmental Science and Pollution Research* 1: 15-20
- [9] Schneider K, Hafner C, Jäger I (2004) Mutagenicity of Textile Dye Products. *J Appl Toxicol* 24: 83-91
- [10] Platzek T, Lang C, Grohmann G, Gi US, Baltes W (1999) Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Human and Experimental Toxicology* 18: 552-559
- [11] Feinman SE, Doyle EA (1988) Sensitization to dyes in textiles and other consumer products. *J Toxicol Cut Ocul Toxicol* 7: 195-222
- [12] Hornstein OP (1989) Textilverträglichkeit bei Hautkrankheiten. *Melliand Textilberichte* 3: 222-227
- [13] Klaschka F (1994) Textilien und die menschliche Haut, Fakten und Fiktionen - eine Situationsbeschreibung aus dermatologischer Sicht. *Melliand Textilberichte* 3: 193-202
- [14] Maurer S, Seubert A, Seubert S, Fuchs TH (1995) Kontaktallergie auf Textilien. *Dermatosen* 43: 63-68
- [15] Hatch KL (1984) Chemicals and textiles Part I: Dermatological problems related to fiber content and dyes. *Textile Research Journal* 54: 664-682
- [16] Hatch KL (1984) Chemical and textiles Part II: Dermatological problems related to finishes. *Textile Research Journal* 54: 721-732
- [17] Hatch KL, Maibach HI (1985) Textile dye dermatitis. *J Amer Acad Dermatol* 12: 1079-1092
- [18] Hatch KL, Maibach HI (1995) Textile dye dermatitis. *J Amer Acad Dermatol* 32: 631-639
- [19] Hatch KL (1995) Textile dye contact allergens. In: *Current Problems in Dermatology*. Surber, Elsner, Bircher (eds) 22: 8-16
- [20] Hatch KL, Motschi H, Maibach HI (2003) Identifying the source of textile-dye allergic contact dermatitis – a guideline. *Exog. Dermatology* 2: 240-245
- [21] Hatch KL, Motschi H, Maibach HI (2003) Disperse dyes in fabrics of patients patch-test positive to disperse dyes. *Am. J. Contact Dermatits* 14: 205-212,
- [22] Aus dem Arbeitskreis „Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und –farbmitteln“ der Arbeitsgruppe „Textilien“ des BgVV. 1996 *Bundesgesundheitsblatt* 11: 430
- [23] Krätke R, Platzek T, Arbeitsgruppe "Textilien" beim BfR, Bericht über die 11. Sitzung des Arbeitskreises "Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbmitteln" der Ar-

- beitsgruppe "Textilien" des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) am 16.12.2003 in Berlin. Bundesgesundheitsbl. 48, 120-124, 2005
- [24] ETAD, C.I. Disperse Red 82: Local Lymph Node Assay, Forschungsbericht, 2003
- [25] ETAD, C.I. Disperse Orange 30: Local Lymph Node Assay, Forschungsbericht, 2003
- [26] ETAD, In vitro absorption of two disperse dyes through human and pig epidermal membranes, Forschungsbericht, 2001
- [27] Schneider K, Platzek T, Heinemeyer G, Doser M, Lahaniatis M, Papameletiou D (2007) Chemtest phase I project: evaluation of exposure data for consumer products. Naunyn-Schmiedeberg Arch Pharmacol 375: S1 R519
- [28] ETAD, Final report on extractability of dyestuffs from textiles. Project A 4007 (1983)
- [29] Höcker H (1996) Entwicklung praxisgerechter Modelle für die Exposition mit chemischen Stoffen aus Textilien. Abschlußbericht
- [30] Heine H, Heinemann M, Thomas H, Höcker H (2000) Freisetzung von Textilhilfsmitteln und –farbstoffen aus textilen Bedarfsgegenständen und Übergang auf die Haut. Abschlußbericht
- [31] ETAD, Extractibility of dyestuffs from textiles over a normal life time of use. Project G 1033 (1997)
- [32] White SI, Friedmann PS, Moss C, Simpson JM (1986) The effect of altering area of application and dose per unit area on sensitization by DNCB. Brit J Dermatol 115, 663-668
- [33] ETAD, Risk assessment of contact sensitizing disperse dyes in representative textiles. Project G 1033/1041 (1996)
- [34] ETAD, In vitro absorption of various dyes through human and pig epidermis. Project T 2030, Part 1 (1994)
- [35] ETAD, In vitro absorption of two disperse dyes from synthetic perspiration and five formulations. Project T 2030, Part 2 (1995)
- [36] Krätke R, Platzek T (2004) Migrationsverfahren und Modelle zur Abschätzung einer möglichen Exposition mit Textilhilfsmitteln und –farbstoffen aus Bekleidungstextilien unter Anwendungsbedingungen. Bundesgesundheitsbl – Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz 47: 810-813
- [37] The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers (SCCNFP): Opinion concerning the interim position on fragrance allergy, adopted 23.06.1999
- [38] The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers (SCCNFP): Position statement concerning fragrance chemicals in detergents and other household products, adopted 04.06.2002

[39] The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers (SCCNFP): Opinion concerning fragrance allergy in consumers, adopted 08.12.1999

[40] The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers (SCCNFP): Opinion concerning an initial list of perfumery materials which must not form part of fragrances compounds used in cosmetic products. Adopted 03.05.2000