

Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien

Aktualisierte Stellungnahme Nr. 041/2012 des BfR vom 6. Juli 2012*

Bekleidungstextilien können eine Vielzahl an chemischen Substanzen enthalten. Sie sorgen als Farb-, Hilfs- und Ausrüstungsmittel für einen waschechten Farbton, für stabile Form oder ein knitterfreies Kleidungsstück. Zusätzlich können auch Biozid-Produkte (z.B. Insektizide, Akarizide oder antimikrobiell wirksame Produkte zum Schutz von fasrigen oder polymerisierten Materialien) eingesetzt werden. Diese Substanzen werden durch die Biozidgesetzgebung geregelt und können abhängig von der Gefährlichkeit der Stoffe und vom Ausmaß des Kontaktes mit der Haut des Trägers ein gesundheitliches Risiko darstellen, wenn die verwendeten Chemikalien für diese Verwendung nicht geprüft sind oder unsachgemäß eingesetzt werden.

Gesundheitsgefahren durch Bekleidungstextilien sind in der Vergangenheit oft ein Thema der Medien gewesen. Verbraucherorganisationen forderten die Volldeklaration aller textilen Ausrüstungsstoffe. 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.

Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) beschäftigt sich seit langem damit, mögliche gesundheitliche Risiken durch Farb-, Hilfs- und Ausrüstungsmittel für Bedarfsgegenstände aus Textilien und Leder oder Herstellungsverfahren zu identifizieren und Problemlösungen zu finden. Es wird unterstützt von einem Ausschuss der BfR-Bedarfsgegenstandekommision, dem „*Ausschuss für Textilien und Leder*“. Der Ausschuss setzt die Arbeit der früheren „*Arbeitsgruppe Textilien*“ fort, die 1992 am damaligen Bundesgesundheitsamt ins Leben gerufen wurde. In dem Ausschuss arbeiten Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler aus Universitäten und Forschungseinrichtungen, aus den Überwachungsbehörden der Länder und Bundesbehörden, Verbraucherschutzverbänden sowie der Textil- und Bekleidungsindustrie und aus Untersuchungslabors mit.

Die folgende Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien basiert im Wesentlichen auf den Ergebnissen der ehemaligen „*Arbeitsgruppe Textilien*“. Sie gibt einen Überblick über deren Bewertungen und Empfehlungen und berücksichtigt auch die jüngsten Änderungen in den gesetzlichen Regelungen wie z.B. das Verbot bestimmter Organozinn- und Perfluorverbindungen. Hinzugekommen sind gesundheitliche Stellungnahmen zur Verwendung von Antimon-Verbindungen in Polyester-Bekleidungstextilien sowie zur (Nano)Silberausrüstung von Textilien. Darüber hinaus enthalten sind aktuelle Statistiken aus der Marktüberwachung zu Grenzwertüberschreitungen bei verbotenen Azofarbstoffen sowie neue Erkenntnisse aus experimentellen Studien zum Sensibilisierungspotenzial von bestimmten Dispersionsfarbstoffen. Zudem enthält die Einführung eine Beschreibung des BfR-Modells zur Abschätzung der Exposition gegenüber Farbstoffen und weiteren Substanzen in Bekleidungstextilien, die beim Tragen herausgelöst und über die Haut aufgenommen werden können.

1 Gesetzliche Grundlagen

Nach der Europäischen Textilkennzeichnungsverordnung Nr. 1007/2011 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 Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- 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 liegt in der Verantwortung 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.

Nach der Europäischen Biozidgesetzgebung, die derzeit nach Richtlinie 98/8/EG geregelt ist und ab September 2013 von der neuen Biozidverordnung (EU) Nr. 525/2012 abgelöst wird, unterliegen hier eingesetzte biozide Wirkstoffe vor allem der *Produktart 9* (Schutzmittel für Fasern, Leder, Gummi und polymerisierte Materialien) und der *Produktart 18* (Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden) einer Wirkstoffprüfung auf europäischer Ebene und anschließend einem nationalen Produktzulassungsverfahren, in dem die beantragten Verwendungen geprüft werden. In einer Übergangsphase müssen derart eingesetzte Wirkstoffe in Deutschland nach der Biozid-Meldeverordnung registriert sein. Durch die neue Biozidgesetzgebung sollen auch Produkte, die im Ausland mit Bioziden ausgerüstet werden wie z.B. Textilien, in diese gesetzlichen Regelungen einbezogen werden.

In Deutschland ist die Verwendung bestimmter Stoffe zur Herstellung von Bedarfsgegenständen aus Textilien und Leder zum Beispiel in der europäischen Verordnung zur Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien (REACH, VO (EG) Nr. 1907/2006) sowie in nationalen gesetzlichen Regelungen (Bedarfsgegenständeverordnung BedGgstV, Chemikalien-Verbotsverordnung ChemVerbotsV) geregelt. Danach gilt z.B. ein Verbot bestimmter Flammschutzmittel bei Textilien. Auch dürfen Azofarbstoffe, die in eines der dort gelisteten krebserzeugenden Amine gespalten werden können, in Produkten aus Leder oder Textilien mit direktem und längerem Kontakt mit der Haut oder den Schleimhäuten Gehalte von 30 mg je Kilogramm Textil nicht überschreiten. Nach Anlage 9 der BedGgstV müssen Textilien, die bei bestimmungsgemäßem Gebrauch mit der Haut in Berührung kommen und mehr als 0,15 % freies Formaldehyd enthalten, wie folgt gekennzeichnet werden: „*Enthält Formaldehyd. Es wird empfohlen, das Kleidungsstück zur besseren Hautverträglichkeit vor dem ersten Tragen zu waschen.*“. Die Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV) schreibt vor, dass Erzeugnisse, die mehr als 5 mg je Kilogramm Textil Pentachlorphenol enthalten, nicht in den Verkehr gebracht werden dürfen. Detaillierte gesetzliche Regelungen für Textilien existieren damit nur punktuell für einige, als gesundheitsschädlich angesehene Substanzen. Eine einheitliche umfassende produktspezifische Regelung, wie es sie beispielweise für kosmetische Mittel oder für Lebensmittelkontaktmaterialien gibt, gibt es für Produkte aus Leder oder Textilien nicht.

Generelle Sicherheitsanforderungen an Produkte – und somit auch an Bekleidungstextilien – enthält auch die europäische Produktsicherheitsrichtlinie RL 2001/95/EG. Sie sieht unter anderem die Berücksichtigung einer vorhersehbaren Fehlanwendung, die Kennzeichnung des Produkts und die 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 Produktsicherheitsgesetz (ProdSG) in nationales Recht umgesetzt.

2 Ausschuss „Textilien und Leder“ (ehemals „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. Die Arbeitsgruppe wurde zunächst im Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) fortgeführt. Ihre Aufgaben werden heute durch einen Ausschuss der Bedarfsgegenstandekommission des

BfR, den „*Ausschuss für Textilien und Leder*“ im BfR übernommen. In diesem Ausschuss arbeiten u.a. Wissenschaftler aus Universitäten und Forschungseinrichtungen, Vertreter von Überwachungsbehörden der Länder und von Bundesbehörden, Vertreter von Verbraucherschutzverbänden sowie der Textil- und Bekleidungsindustrie und Mitarbeiter aus Untersuchungslabors. Ein besonderes Augenmerk wird auf die Exposition (Belastung des Verbrauchers durch freigesetzte Substanzen) gelegt. Angesichts der Vielzahl von Farb-, Hilfs- und Ausrüstungsmitteln für Textilien wurden folgende thematische Prioritäten gesetzt:

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

3 Hilfs- und Ausrüstungsmittel für Bekleidungstextilien

Der Textilhilfsmittelkatalog 2008/09 enthält 5800 Zubereitungen von Hilfs- und Ausrüstungsmitteln für Textilien, von denen jedoch nur ein Teil im Herstellungsprozess von Bekleidungstextilien verwendet wird [1]. Nach Angaben der Wirtschaft sind in diesen Zubereitungen insgesamt 400-600 Inhaltsstoffe enthalten, die verschiedenen Klassen zugeordnet werden (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
Mittel zur Verbesserung des Knitter- & Krumpferhaltens	<i>N</i> -Methylol-derivate (Formaldehyd!)	Formstabilität, „Hochveredlung“
Katalysatoren für die Knitter- und Krumpffreiausrüstung	Dialkylzinn-derivate	
Griffgebende Mittel	z.B. Polymere	bis zu 20 % des textilen Warengewichts
Flammschutzmittel	z.B. organische Phosphorverbindungen	Schutzkleidung
Antimikrobiell wirksame Mittel	Biozide Stoffe	Fußbett, Socken (sanitized)
Fraßschutzmittel	Permethrin	Konservierung (Transport, Lagerung von Uniformen)
Phobiermittel	Paraffine, Fluorpolymere	wasser-, öl- und schmutzabweisend
Filzfrei-Ausrüstungsmittel	Polymere	Wolle
Avivagemittel	Öle, Fette	Oberflächenverbesserung
Glanzausrüstungsmittel	Wachse, Paraffine	
Beschichtungsmittel	Polymere	

3.1 Formaldehyd

Unter den Textilhilfsmitteln spielen die Ausrüstungsmittel zur Verbesserung des Knitter- und Krumpferhaltens (Hochveredlung zur Verbesserung der Formbeständigkeit) eine wichtige Rolle. Das Einsatzgebiet für die Verwendung solcher Ausrüstungsmittel sind Fasern auf Zellulose-Basis (Baumwolle und Viskose) und ihre Mischungen mit synthetischen Fasern. Die in Textilien verbleibende Menge an Ausrüstungsmitteln beträgt bis zu 8 % des textilen Warengewichts. Hauptsächlich zur Anwendung kommen *N*-Methylolverbindungen, die durch Umsetzung von Formaldehyd mit Harnstoff- und Melamin-Derivaten (Eigenvernetzer, Harzbildner) sowie von zyklischen Harnstoffderivaten (Reaktantvernetzer) hergestellt werden. Reaktantvernetzer führen zur Vernetzung der Zellulosefasern, während aus Eigenvernetzern Kunstharze gebildet werden, die sich in micellare Zwischenräume einlagern. Gesundheitliche Anforderung an die Hochveredelung ist eine geringe Menge an freiem und abspaltbarem Formaldehyd [2].

Formaldehyd ist gemäß der europäischen Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (CLP, VO (EG) Nr. 1272/2008) als Gefahrstoff mit krebserzeugenden Eigenschaften der Kategorie 2 eingestuft. Die Internationale Agentur für Krebsforschung (IARC) der Weltgesundheitsorganisation (WHO) hat Formaldehyd in 2006 als Humankanzerogen klassifiziert. Anlass hierfür waren umfangreiche epidemiologische Studien an Industriearbeitern in den USA, bei denen vermehrt Tumoren im Nasenrachenraum nach Exposition mit Formaldehyd über die Atemluft auftraten. Für die kanzerogene Wirkung von Formaldehyd hat das BfR eine Innenraumluftkonzentration von 0,1 ppm als „safe level“ abgeleitet, der zum Schutz der gesamten Bevölkerung ausreichend ist [3].

Für Verbraucher besteht keine Gefahr, über die Atemluft mit problematischen Formaldehyd-Konzentrationen aus Textilien exponiert zu werden. Bei Hautkontakt ist Formaldehyd jedoch als wichtiges Kontaktallergen zu betrachten. Ein für alle Individuen geltender Schwellenwert für Sensibilisierung und Allergieauslösung kann dabei nicht angegeben werden. Um zu klären, welche Bedeutung in Deutschland allergische Reaktionen durch Formaldehyd in Textilien hatten, wurde vom damaligen Bundesgesundheitsamt im Jahre 1989 eine Umfrage bei den Universitäts-hautkliniken 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 die gesundheitliche Gefährdung durch Formaldehyd wurden Ersatzstoffe als technologische Alternativen erprobt. Eines dieser Ersatzstoffe stellen Kunstharze auf der Basis von anderen Aldehyden wie Glyoxal dar. Glyoxal enthaltendes Glyoxalreaktantharz wird als Schrumpffreiappretur insbesondere bei bestimmten Viskose- und Baumwollgeweben (Baumwollsamt, Viskosesamt) verwendet, ähnlich dem der oben erwähnten Formaldehyd-basierten Kunstharze. Vernetzer auf der Basis von Glyoxal werden allerdings nur selten eingesetzt.

Nach der europäischen Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (CLP, VO (EG) Nr. 1272/2008) ist Glyoxal als erbgutverändernd (GHS-Kategorie 2), gesundheitsschädlich beim Einatmen, hautreizend und schwer augenreizend eingestuft. Darüber hinaus kann es allergische Hautreaktionen verursachen. Glyoxal ist hinsichtlich seiner chemischen Struktur, Reaktivität und Molekülgröße sowie auch aufgrund 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 „Arbeitsgruppe Textilien“ beraten worden. Nach Auskünften der Textilindustrie 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 be-

denkliche Substanzen verwendet. Nach der europäischen Verordnung zur Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien (REACH, VO (EG) Nr. 1907/2006) und Be-dGgstV sind Tri-(2,3-dibrompropyl)-phosphat (TRIS), Tris-(aziridiny)-phosphinoxid (TEPA) und Polybromierte Biphenyle (PBB) verboten. Erhebliche Expositionen dürften aus dem Tragen von Textilien resultieren, die nichtpermanent ausgerüstet sind. Nach den Informationen, die dem BfR vorliegen, werden hier nur gesundheitlich unproblematische Salze mit geringer Hautresorption verwendet. Dazu gehören zum Beispiel Ammoniumsulfat, Amidosulfonsäure und Borax (Natriumborat).

Weiterhin spielen Antimonverbindungen eine Rolle. Sie werden zur FlammSchutzausrüstung von Textilien und bei der Herstellung der Polyesterfasern auf Basis von Polyethylenterephthalat (PET) als Katalysator zur Polymerisierung von PET eingesetzt (siehe Punkt 3.4).

Für textiles Spielzeug ist in der Europäischen Norm DIN EN 71-2 über die Sicherheit von Spielzeug ein Test auf Entflammbarkeit enthalten. Die Europäische Norm DIN EN 14878 legt die Anforderungen für das Brennverhalten von Kindernachtwäsche fest, wobei ein Ausgleich gefunden werden muss zwischen einer möglichst geringen Entflammbarkeit (zum Schutz vor Verbrennungen bei Kontakt mit offenem Feuer) und einer toxikologischen Unbedenklichkeit im Falle einer Ausrüstung mit FlammSchutzmitteln.

Nach Ansicht des BfR sollten im Privatbereich bei Textilien (Bekleidung, Heimtextilien und Spielzeug) keine FlammSchutzmittel verwendet werden, zumindest sollten solche Produkte entsprechend gekennzeichnet werden.

3.4 Antimon-Verbindungen

Bei der Synthese von Polyesterfasern wird Antimontrioxid (Sb_2O_3) als Katalysator verwendet. Eine Exposition des Verbrauchers kann primär durch Hautkontakt mit Bekleidungsgegenständen beim Tragen von Polyestertextilien erfolgen. Eine weitere Exposition ist aber auch oral und inhalativ durch Aufnahme von Materialabrieb möglich.

Aufschluss über die Exposition gegenüber Polyesterfasertextilien gibt z.B. eine Untersuchung der Danish Environmental Protection Agency [4]. Die Gesamtgehalte an Antimontrioxid in den Textilien lagen zwischen 7 bis 200 ppm, aus denen mit Schweißsimulans bis zu 10 % des enthaltenen Antimons extrahiert werden konnten. Für die Abschätzung der dermalen Antimonaufnahme aus solchen Textilien wurde aus Arbeiten über die dermale Aufnahme verschiedener Metalle eine dermale Aufnahme von 0,1 % Antimon abgeleitet [4]. Eine auf dieser Datenbasis durchgeführte Modellrechnung zeigt, dass die von der WHO abgeleitete erlaubte Tagesdosis (Tolerable Daily Intake, TDI) für Antimon ($6 \mu\text{g Sb}_2\text{O}_3$ pro kg Körpergewicht und Tag) durch das Tragen von Polyester-Textilien auch unter konservativen Annahmen nur zu etwa 1 % ausgeschöpft wird.

Aktuell wurde in Deutschland eine Untersuchung zum Gesamtgehalt an Antimon sowie die durch Extraktion mit Schweißprüflösung mobilisierbaren Antimon-Mengen aus insgesamt 433 Proben von am deutschen Markt erhältlichen Polyester-Bekleidungstextilien sowie den daraus freigesetzten Antimonmengen durchgeführt. Untersucht wurden Unterbekleidung, Mittelbekleidung, Oberbekleidung, Badebekleidung sowie sonstige Textilien. Die Textilproben bestanden jeweils aus Mischfasermaterialien mit unterschiedlichen PET-Faseranteilen und Textilien aus reinem PET-Fasermaterial. Die gemessenen Gesamtgehalte an Antimon bei allen Bekleidungsarten lagen bei 87-147 mg Antimon pro kg Textil. Der Maximalwert lag bei 270 mg Antimon pro kg Textil (Mittelbekleidung aus 100 % PET-Material). Aus den Textilien wurden unter Berücksichtigung aller Bekleidungsarten im Mittel 0,33-4,57 mg Antimon

pro kg aus PET-Fasermaterialien in Schweißsimulanz freigesetzt. Der Maximalwert für die Freisetzung lag bei 22,9 mg Antimon pro kg (Badebekleidung aus 100 % PET-Material). Damit wird der festgelegte Grenzwert für extrahierbares Antimon (unter Verwendung von künstlicher saurer Schweißlösung gemäß ISO 105-E04, Prüflösung II) von 30 mg/kg (30 ppm) für Bekleidungstextilien, die nach OEKO-TEX[®] Standard 100 zertifiziert sind, unterschritten.

In wissenschaftlichen Publikationen wurde in den 1990er Jahren über einen Zusammenhang zwischen der Verwendung von Antimontrioxid als Flammschutzmittel in Matratzen und dem plötzlichen Kindstod spekuliert. Ein solcher Zusammenhang konnte allerdings nicht wissenschaftlich plausibel nachgewiesen werden. Nach dem derzeitigen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis bestehen bei bestimmungsgemäßem Gebrauch daher keine gesundheitlichen Risiken.

3.5 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 Polyester (Polyethylenglykolterephthalat) als die bei Bekleidung mengenmäßig bedeutendste Chemiefaser, 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 5 und 37 g/kg Faser (0,5-3,7 %). Die Carriergehalte können durch unterschiedliche Nachbehandlungen reduziert werden, eine völlige Entfernung ist kaum möglich. Wenn die Färbung nach dem Stand der Technik durchgeführt wurde, liegt die Konzentration an Carriern unter 0,2 %, 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 nationaler Auffassung nicht mehr dem Stand der Technik. Das Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) 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 (Entscheidung 96/304/EG der Kommission vom 22. April 1996). Nach den Gütebedingungen verschiedener Organisationen darf Trichlorbenzol (Summengrenzwert chlorierter Benzole und Toluole unter 1 mg/kg) ebenfalls nicht nachweisbar sein (z.B. OEKO-TEX[®] Standard 100, RAL-UZ 154 zur Vergabe des Umweltzeichens „Blauer Engel“ für Textilien, TOXPROOF-Zertifikat „Schadstoffgeprüft“ des TÜV Rheinland, Öko-Info DTB [Dialog Textil-Bekleidung]). Die Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Carrier bei Bekleidungstextilien ist aus Sicht des BfR gesundheitlich bedenklich und sollte EU-weit verboten werden. Deutschland hat in 2010 ein Dossier für die Identifizierung von 1,2,4-Trichlorbenzol als besonders besorgniserregenden Stoff (Substance of Very High Concern – SVHC) bei der Europäischen Chemikalienagentur ECHA eingereicht (<http://www.echa.europa.eu/>).

3.6 Organozinnverbindungen

In den vergangenen Jahren wurden wiederholt Organozinnverbindungen in Bekleidungstextilien nachgewiesen. Unter dem Begriff „Organozinnverbindungen“ werden Derivate des vierwertigen Zinns zusammengefasst, bei denen kovalente Kohlenstoff-Zinn-Bindungen zu einem oder mehreren organischen Substituenten besteht. Von technischer Bedeutung sind im Wesentlichen Derivate mit Methyl-, Butyl-, Octyl und Phenylgruppen als Substituenten. Die Anzahl und das Verhältnis der am Zinn gebundenen organischen Substituenten und anorganischen Gruppen haben einen wesentlichen Einfluss auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften und die biologischen Wirkungen.

Die Verwendung bestimmter zinnorganischer Verbindungen in Verbrauchererzeugnissen wird aufgrund neuerer Erkenntnisse als Gefahr für die menschliche Gesundheit eingestuft. Zu den gesundheitlichen Gefahren gehören Immuntoxizität (vor allem Di- und Trialkyl- und Triphenylzinnverbindungen), Sensibilisierung sowie haut- und augenreizende Eigenschaften (vor allem Gemische aus Mono- und Dimethyl- sowie aus Mono- und Dioctyl-Zinnverbindungen), Reproduktionstoxizität (vor allem Di- [DBT] und Tributylzinn [TBT]), Neurotoxizität (Methyl- und Ethylzinnverbindungen) und Wirkungen auf das endokrine System des Menschen (DBT, TBT, sowie Triphenylzinn). Seit 2009 existieren für Di- und Triorganozinnverbindungen europaweit umfängliche Verwendungs- und Inverkehrbringungsverbote, die in den Anhang der REACH-Verordnung übernommen wurden. So dürfen seit 1. Juli 2010 keine Triorganozinnverbindungen wie z.B. TBT mehr in Erzeugnissen verwendet werden, wenn die Konzentration von Zinn in dem Erzeugnis oder in Teilen davon 0,1 Gew.-% übersteigt. Erzeugnisse mit einem höheren Gehalt dürfen seitdem nicht mehr in Verkehr gebracht werden. Analoge Verbote gelten seit 1. Januar 2012 für Dibutylzinnverbindungen in Erzeugnissen, die zur Abgabe an die breite Öffentlichkeit bestimmt sind. Die noch bis 2015 übergangsweise geltenden Ausnahmeregelungen für bestimmte Erzeugnisse betreffen nicht Bekleidungstextilien. Analoge Verwendungs- und Inverkehrbringungsverbote gelten seit 1. Januar 2012 auch für Dioctylzinnverbindungen in explizit genannten Erzeugnissen, die zur Abgabe an die breite Öffentlichkeit bestimmt sind. Hierzu zählen auch Textilartikel, die dazu bestimmt sind, mit der Haut in Kontakt zu kommen.

Expositionsabschätzungen von Umweltbundesamt und BfR [5a] zeigen, dass durch die tägliche Aufnahme von Organozinnverbindungen aus verbrauchernahen Produkten einschließlich Textilien (T-Shirts mit PVC-Aufdrucken) unter *worst case*-Annahmen eine nicht zu vernachlässigende Belastung von Verbrauchern mit bestimmten Organozinnverbindungen entstehen kann. Wegen des generellen Minimierungsgebots der Belastung mit Organozinnverbindungen sollten diese daher in Bekleidungstextilien nicht eingesetzt werden.

In einer älteren Ausgabe des Textilhilfsmittelkatalogs aus 2000 wurden drei Textilhilfsmittel angeboten, die Organozinnverbindungen enthalten. Sie wurden jedoch nicht für die biozide Ausrüstung von Bekleidungstextilien verwendet, sondern dienten 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 sind nach den heutigen gesetzlichen Regelungen verboten und 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 [6].

In Untersuchungen zur Migration von TBT aus Textilien konnten in einer Schweißtestlösung 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 [7]. 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 sichtbares 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 Synthesfasern 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 von Bekleidungstextilien gegen ultraviolette Sonnenstrahlung werden gemäß der Europäischen Norm DIN EN 13758-1 im Wellenlängenbereich zwischen 290 und 400 nm geprüft und als UV-Schutzfaktor UPF (*Ultraviolet Protection Factor*) angegeben.

3.8 Perfluorierte Polymere

Perfluorierte Polymere (Fluorcarbonharze) 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 Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Perfluorooctansäure (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.

Das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS wurden bereits 2006 durch eine Europäische Richtlinie beschränkt, PFOA wurde als SVHC-Substanz mit den entsprechenden Beschränkungen unter REACH vorgeschlagen. Gemäß der Änderungsverordnung (EG) Nr. 757/2010 zur Verordnung (EG) Nr. 850/2004 über persistente organische Schadstoffe ist die Verwendung von PFOS und ihrer Derivate als Bestandteil in Artikeln verboten, ausgenommen sind unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen bei Anwendung der besten verfügbaren Techniken. Die Schwelle für unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen liegt im Falle von Tex-

tilien bei einem PFOS-Anteil von $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ (entspricht $0,1 \text{ ng}/\text{cm}^2$) des beschichteten Materials.

Nach Angaben der Industrieverbände werden bei dem heute vorwiegend verwendeten Herstellungsverfahren, der Telomerisation, weder PFOS noch PFOA als Grundkörper eingesetzt. Vielmehr werden hierbei perfluorierte C2-Grundkörper (Tetrafluorethylen) zu Perfluoralkyliodiden umgesetzt, die Kette durch Addition weiterer Tetrafluorethylen-Einheiten verlängert (telomerisiert) und schließlich mit Ethylen zu Perfluoralkylalkoholen, so genannten Fluortelomeralkoholen (FTOH), umgewandelt. Dabei entstehen lineare Ketten, deren Länge sich nach der Zahl der addierten Grundkörper richtet und die stets eine gerade Anzahl an C-Atomen aufweisen. 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 Elektro-Fluorierung dar. Bei diesem Verfahren werden organische Grundkörper in Fluorwasserstoffsäure (HF) gelöst und die H-Atome der Substanz durch Anlegen einer elektrischen Spannung gegen Fluor ausgetauscht. Ausgangssubstanzen 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.

Zwar wird PFOA nicht zur Herstellung als Grundstoff für die Synthese verwendet, jedoch zeigen verschiedene Untersuchungen von Produkten, dass PFOA dennoch als Verunreinigung auftreten kann.

Generell werden in der Textilveredlung keine fluorierten monomeren Substanzen, sondern fluorierte Polymere (auch Fluorcarbonharze genannt) mit einem Molekulargewicht (MG) $>20 \text{ kDa}$ angewendet. Die in der Textilindustrie verwendeten FTOH-basierten Fluorcarbonharze 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 20–30 % angeboten. Die Dispersion wird, als letzter Schritt des Veredlungsprozesses, überwiegend mit Hilfe des Foulards auf das Textilgut aufgetragen. Die Fixierung durch kovalente Bindung (*Crosslinking*) an die Fasern erfolgt dann im Spannrahmen bei $120\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 fluorierte Polymer wegen der festen Bindung an die Faser sowie aufgrund des hohen Molekulargewichts aus dermatologischer Sicht wenig relevant ist. Bei oraler Aufnahme findet keine Metabolisierung statt.

Laut der für PFOS und PFOA maßgeblichen Risikobewertung der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) von 2008 ist die Leber das Hauptzielorgan der toxischen Wirkung von PFOS. Von der EFSA wurden TDI-Werte von $0,15 \mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$ (PFOS) bzw. $1,5 \mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$ (PFOA) abgeleitet. Das BfR hat in seiner Stellungnahme von 2008 diese TDI-Werte grundsätzlich bestätigt, sie jedoch aufgrund der Spezies-Unterschiede (Versuchstiere Affe, Ratte, Maus vs. Mensch) als vorläufig angesehen. Diese Unterschiede sind besonders ausgeprägt in Bezug auf die Toxikokinetik (erhebliche Unterschiede in der Halbwertszeit). In der Stellungnahme des BfR wurde weiterhin auf immuntoxikologische Effekte in Experimenten mit Mäusen hingewiesen, deren Relevanz für die Risikobewertung seinerzeit noch nicht abschließend eingeschätzt werden konnte. In der Zwischenzeit wurden weitere experimen-

telle Daten und Ergebnisse klinischer Studien publiziert. Diese Studien geben weitere Hinweise darauf, dass PFOA die Funktion des erworbenen Immunsystems beeinträchtigen könnte, indem es auf humorale Faktoren einwirkt. Eine jüngste Studie [8] deutet darauf hin, dass solche Effekte bereits bei Serumkonzentrationen von PFOA auftreten, die in der Bevölkerung gemessen werden können. Eine Bestätigung und abschließende Bewertung dieser Befunde, insbesondere eines kausalen Zusammenhangs zwischen Exposition und der erheblichen Veränderung immunologischer Parameter steht noch aus.

Für PFOA liegen in der Literatur Expositionsrechnungen vor, die auf der Grundlage eines aus behandelten Textilien maximal extrahierbaren Gehalts (verschiedene Extraktionsmittel) sowie einer *in-vitro* bestimmten Haut-Penetrationsrate erstellt wurden [9]. Den Daten zufolge liegt die durchschnittliche tägliche Aufnahme über Textilien für verschiedene Altersgruppen bei einer vernünftigerweise annehmbaren maximalen Exposition 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 FTOH-Verbindungen unterschiedlicher Kettenlänge. Die am häufigsten vertretene Komponente besteht aus vier Tetrafluoroethyleneinheiten (sowie einer terminalen Ethyleneinheit) und wird entsprechend der Anzahl der fluorierten und nichtfluorierten C-Atome als 8:2 FTOH bezeichnet. Toxikologische Daten sowie Angaben über die aus imprägnierten Bekleidungstextilien extrahierten Mengen (Extraktionsmittel: Wasser oder Ethylacetat) liegen in der Literatur sowohl für die FTOH-Gemische als auch für die Einzelkomponente 8:2 FTOH vor [10]. Diese Daten stellen die Grundlage einer Expositionsrechnung und einer Risikoabschätzung dar, die publiziert wurde [9]. Das Rechenmodell geht von fabrikneuen Textilien aus, bei denen die mittleren mit Ethylacetat extrahierbaren Gehalte für FTOH-Gesamt bei 27 ng/cm^2 und für 8:2 FTOH bei 22 ng/cm^2 liegen [10], von denen unter Anwendungsbedingungen (d.h. nach mehreren Trage- und Waschzyklen) veranschlagte 10 % auf die Haut gelangen können [11]. 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 und FTOH-Gesamt eine tägliche Aufnahme von etwa $10 \text{ ng/kg Körpergewicht/Tag}$ [12]. Daraus ergibt sich ein Sicherheitsabstand (MOE) von etwa 5×10^5 [12]. 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 [13]. Sowohl für kanzerogene als auch für nicht kanzerogene Effekte ergaben sich Werte für den MOE von mindestens 5×10^7 bei Extraktion mit Ethylacetat und 10^9 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.

3.9 Biozide

Lange Zeit standen bei der Biozidausrüstung vor allem die Ausrüstung technischer Textilien und der Materialschutz im Vordergrund. So werden beispielweise Kampfanzüge der Bundeswehr bei Auslandseinsätzen in manchen Ländern mit Insektiziden und/oder Akariziden ausgerüstet. Für die Ausrüstung mit Permethrin ist ein Coating-Verfahren entwickelt worden, bei dem der Wirkstoff relativ fest am Textil gebunden ist. Das BfR hat die gesundheitlichen Risiken für die Träger der Uniformen bewertet. Grundlage der Bewertung war eine Studie der Bundeswehr, bei der im Rahmen eines Biomonitorings die renale Ausscheidung von Metaboliten des Permethrins über 24 Stunden 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 [14, 15]. Die hautflächenbezogene Dosis lag etwa hundertfach niedriger als die Dosis, bei der Parästhesien zu erwarten sind. Ein weiterer Biozidwirkstoff, der seit mehr als 3 Jahrzehnten in einer breiten Palette von Bedarfsgegenständen eingesetzt wird, ist das Triclosan. Triclosan wird vor allem in kosmetischen Pflegeprodukten (85 %), aber auch in Textilien (5 %), Reinigungsmitteln mit desinfizierender Wirkung bzw. Desinfektionsmitteln, sowie in Kunststoffbehältnissen und Lebensmittelkontaktmaterialien (10 %) verwendet.

Ausgehend von einem gesteigerten Hygienebewusstsein werden zunehmend auch körpernah getragene Textilien mit antimikrobiell wirksamen Substanzen ausgestattet. Anwendungsbereiche antimikrobiell ausgerüsteter Textilien sind Bekleidungstextilien wie Sport- und Freizeitkleidung für den Outdoor-Bereich, aber auch Textilien für die persönliche Schutzausrüstung, Medizinprodukte wie Verbandstoffe, technische Textilien sowie Vorhänge, Teppiche und Matratzen. Die antimikrobiell wirksamen Substanzen sollen hier der Geruchsbildung entgegenwirken, indem sie die Zersetzung von Schweiß durch Bakterien verhindern. Anforderungen an eine antimikrobielle Ausrüstung sind Hautverträglichkeit, toxikologische Unbedenklichkeit und Beständigkeit unter Gebrauchsbedingungen sowie eine eindeutig nachgewiesene Wirksamkeit im Endprodukt. Zusätzlich darf die bakterielle Hautbesiedlung durch das Tragen derartiger Kleidung nicht negativ beeinträchtigt werden.

Anwendung finden vor allem Silber und Silberverbindungen, 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 derzeit noch die Biozid-Produkte-Richtlinie 98/8/EG, die auch in nationales Recht umgesetzt wurde und die ab 1. September 2013 durch die neue Biozid-Produkte-Verordnung (EU) Nr. 528/2012 ersetzt wird. Nach der Biozidgesetzgebung unterliegen Biozid-Produkte einem Zulassungsverfahren. Dieses Zulassungsverfahren wird Auswirkungen auf zukünftige neue Biozid-Produkte haben. Für in Biozid-Produkten enthaltene Wirkstoffe, die bereits vor dem 14. Mai 2000 auf dem Markt waren, erfolgte EU-weit eine Sammlung und Kategorisierung. Derzeit werden diese Stoffe bewertet mit dem Ziel einer Aufnahme der Wirkstoffe in einen Anhang zur Bio-

zid-Produkte-Richtlinie bzw. einer Genehmigung unter der neuen Biozid-Verordnung. Die Aufnahme des Wirkstoffs in diesen Anhang bzw. die Genehmigung 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 ein 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 [16]. Bei antimikrobieller Ausrüstung von Bekleidungstextilien sollten daher Nutzen und Risiken sorgfältig gegeneinander abgewogen werden. Insbesondere auf die Verwendung von Triclosan sollte verzichtet werden [17]. Biozide Wirkstoffe sollten in jedem Fall deklariert werden.

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 (Chromophore) 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 Färbeprinzip 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
Farbmittel		
Reaktivfarbstoffe	wasserlöslich	kovalente Bindung an die Faser
Dispersionsfarbstoffe	lipophile Azofarbstoffe	Gleichgewichtsverteilung, Carrier, Chemiefasern
Saure 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
Hilfsmittel für die Färberei		
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 [18].

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 [19]. Diese Erkenntnisse haben im Arbeitsschutz dazu geführt, dass alle Azofarbmittel

tel 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 REACH-Verordnung, d.h. es dürfen keine Textilien mit entsprechenden Farbstoffen in den Verkehr gebracht werden, wenn die Grenzwerte überschritten sind.

Im Rahmen der amtlichen Überwachung von Textilien in den Bundesländern wurden in 2002 in 15 (9,7 %) von insgesamt 155 auf Azofarbstoffe untersuchten Textil- und Lederproben kanzerogene aromatische Amine mit Gehalten über dem Grenzwert von 30 mg/kg nachgewiesen [20, 49]. In einem gemeinsamen Marktüberwachungsprojekt wurden in neun EU-Mitgliedsstaaten 359 Textil- und Lederproduktproben und 2 Farbstoffproben auf aromatische Amine untersucht und in 9 Fällen (2,5 %) eine Grenzwertüberschreitung festgestellt [21].

Begrenzte Informationen über die Marktsituation liefert RAPEX (Rapid Exchange of Information System), ein Schnellwarnsystem der EU für gefährliche Verbraucherprodukte, mit Ausnahme von Lebensmitteln, Arzneimitteln und Medizinprodukten, für die andere Kontrollmechanismen existieren. RAPEX ermöglicht einen schnellen Informationsaustausch zwischen den Mitgliedsstaaten und der EU-Kommission über Maßnahmen wie Rückhol- oder Rückrufaktionen von Produkten, die ein ernstes Gesundheits- und Sicherheitsrisiko für Verbraucher darstellen. Eine Auswertung der wöchentlichen Berichte über aktuelle RAPEX-Warnungen zu chemischen Risiken in Bekleidung, Textilien und Modeartikeln im Zeitraum 2008-2011 ergab insgesamt 112 Meldungen zu verbotenen Azofarbstoffen (Dispersionsgelb 23, Dispersionsorange 37/76) und den daraus abspaltbaren Aminen wie Anilin, Benzidin, *o*-Toluidin, 3,3'-Dimethoxybenzidin, 3,3'-Dimethylbenzidin, 4,4'-Methyldianilin, 4,4'-Oxydianilin, 4-Aminoazobenzol, 4-Aminobiphenyl, 4-Chlor-*o*-toluidin und 4-Methyl-*m*-phenyldiamin.

In einer kürzlich in Japan durchgeführten Studie wurde das Vorkommen von aus Azofarbstoffen entstandenen krebserzeugenden aromatischen Aminen in kommerziellen Textilprodukten untersucht [22]. In 10 von 86 Proben (allesamt Platzdeckchen) wurde der Grenzwert von 30 mg/kg der REACH-VO überschritten. Grenzwertüberschreitungen wurden für Benzidin (6 Proben), 3,3'-Dimethoxybenzidin (3 Proben) und 2,4-Diaminotoluol (1 Probe) festgestellt.

5 „Nano“-Ausrüstungen bei Bekleidungstextilien

Als ein zukunftsträchtiges Anwendungsgebiet für die Nanotechnologie wird auch die Textilerstellung und -veredlung genannt. Unter dem Begriff „Nano“-Ausrüstung wird sowohl die Applikation von Partikeln (Größenordnung von 10-100 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 Synthesefasern 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. durch 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.

5.1 Ausrüstung von Textilien mit Silber und Nanosilber

Bei antimikrobiellen Ausrüstungen für Textilien spielen neben medizinisch-therapeutischen Anwendungen zunehmend auch Hygieneaspekte eine Rolle. So soll die entsprechende Behandlung der Textilfaser mit Silber oder Silberverbindungen der Geruchsbildung durch die mikrobielle Zersetzung von Schweiß entgegenwirken.

Generell werden dabei unterschiedliche Verfahren eingesetzt, um Bekleidungsstoffe antimikrobiell auszurüsten. Zum einen kann es sich um feine Silberfäden handeln, die mit der Textilfaser verwoben wurden. Weiter gibt es Verfahren, bei welchen elementares Silber im ersten Schritt per Galvanisierung auf einen Polyamidfaden aufgebracht wird, um dann in einem weiteren Schritt mit einem zweiten Faden aus Zellulose versponnen zu werden. In einem anderen Verfahren werden die Polyamidfasern nicht nur extrem dünn, sondern auch hohl gestaltet. Diese feinen Polyamid-Hohlfasern sind wie winzige mikroskopische Röhrchen aufgebaut (etwa 20 bis 100 Mikrometer im Durchmesser), die gezielt mit weiteren Substanzen, wie z.B. Silber, ausgestattet werden können. Diese „Silbereinlagerungen“ liegen nicht direkt an der Oberfläche der Faser. Eine weitere bekannte Möglichkeit ist das Einbringen von metallischem Silber, Silber-Zeolith oder Silberglaskeramik in die Fasermatrix von schmelzegesponnenen Fasern wie Polypropylenfasern, Polyesterfasern und Polyamidfasern. In den vergan-

genen Jahren wurde vermehrt elementares Silber in mikrokristalliner Form und in Form von Nanopartikeln zur antimikrobiellen Ausstattung von Textilien eingesetzt.

Werden die Silbersalze direkt in die Zellulose eingearbeitet, sind sie nicht waschfest gebunden. Findet die antimikrobielle Ausrüstung erst nach der Fertigstellung des Textils statt, können die entsprechenden Substanzen, Silberionen, nanopartikuläres Silber, durch mechanische Belastung und Waschen leicht entfernt werden.

Das BfR hat wiederholt empfohlen, auf die Verwendung von Silber zu verzichten, wenn die Wirkung mit haushaltsüblichen hygienischen Maßnahmen erzielt werden kann. Das gilt auch für die Verwendung von Silber in Bekleidungstextilien für gesunde Verbraucher. Es liegen keine gesicherten Daten vor, welche die Wirksamkeit und Notwendigkeit eines breiten Einsatzes von Silber als Oberflächenbiozid in Verbraucherprodukten überzeugend bestätigen.

Das BfR beurteilt die zunehmende Ausrüstung von Textilien mit antimikrobiell wirksamen Substanzen, darunter auch Silber, kritisch. Für Silber steht dabei die Sorge im Vordergrund, dass eine zunehmende unkontrollierte, großflächige und niedrig dosierte Anwendung von Silber und Nanosilber in Alltagsprodukten die Selektion von Resistenzen gegen Silber aber auch die Ausbreitung von Multiresistenzen gegen Antibiotika bei Mikroorganismen fördern könnte. Biozide Wirkstoffe sind eine wertvolle Ressource, die mit Sorgfalt eingesetzt werden müssen, um ihre Wirksamkeit auch in Zukunft zu erhalten. Der „*Ausschuss für Textilien und Leder*“ der BfR-Kommission Bedarfsgegenstände diskutierte Wirkmechanismen und Ursachen der beobachteten Silberresistenz bei Bakterien [23].

Wirksames Agens bei der Ausrüstung von Textilien mit Silber ist nicht das metallische Silber, sondern sind die Silberionen (Ag^+). Wie bei Metallen allgemein, gelangen auch die Silberionen durch aktive, energieabhängige Transportsysteme durch die Zellwand von Bakterien in das Zellinnere, können aber, ebenfalls energieabhängig, auch wieder exportiert werden. Die Toxizität beruht auf Reaktionen der Ionen mit funktionellen Gruppen, insbesondere SH-Gruppen von Enzymen. Dies kann u.a. zu Blockaden der Elektronentransportkette in den mitochondrialen Membranen, zu Störungen der DNA-Replikation und zu Interaktionen mit dem Stoffwechsel anderer, lebensnotwendiger Elemente wie Natrium, Magnesium oder Phosphor führen. Insgesamt zeigt sich eine breite, eher unspezifische Wirkung der Silberionen, die von der Stoffwechselaktivität abhängig ist und speziell in der exponentiellen Wachstumsphase von Bakterien auftritt. Für Silber lässt sich die bakterio-statische oder bakterizide Wirksamkeit nur schwer quantitativ bestimmen, da die Verfügbarkeit des wirksamen Agens, der Ag^+ -Ionen, u.a. von der Art des Silberzusatzes, den Milieubedingungen und der Komplexierung durch oder Adsorption an andere Substanzen abhängig ist. Die medizinische Anwendung als Bakterizid erfolgt deshalb in der Regel topisch und in hohen Konzentrationen. Resistenzen gegenüber Silberionen sind bei Stämmen vieler Bakterienarten bekannt und finden sich z.B. bei der Hautflora nach Therapie von Verbrennungswunden mit Silberpräparaten, in fotografischen Abwässern, in Silberminen und in der Mundflora bei amalgamhaltiger Zahnfüllung. Sie treten unter nicht selektiven Bedingungen jedoch eher selten auf; das Risiko einer Resistenzentwicklung ist aber insbesondere bei niederen Ag^+ -Konzentrationen (unterer ppm-Bereich) gegeben. Teilweise sind die Resistenzen nicht stabil; zu beachten ist ferner, dass epigenetische Prozesse Ursache beobachteter Resistenzen sein können. Aufgrund der unspezifischen Wirkung gegen viele Zellstrukturen sind für andere Antibiotika beschriebene Resistenzmechanismen praktisch unmöglich, die Silberresistenz beruht vielmehr auf veränderten Aufnahme- oder Ausscheidungsprozessen für Silberionen. Diese genetisch fixierten Änderungen sind meist auf der DNA von Plasmiden codiert und können somit leicht auf andere Bakterien übertragen werden. Gegenwärtig stellt die Silberresistenz noch kein akutes

Problem dar; dennoch wird empfohlen, im Bekleidungsbereich auf derart ausgerüstete Textilien zu verzichten.

6 Gesundheitliche Aspekte

6.1 Dioxin-Kontaminationen

In einer Studie aus den 1990er Jahren [24] 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 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 dann nur in den äußersten Hautschichten 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.

6.2 Allergische Reaktionen auf Bekleidungstextilien

Beim Tragen von Textilien können Unverträglichkeitsreaktionen, so beispielsweise gegen Wolle auftreten, echte allergische Reaktionen sind dagegen vergleichsweise selten [25, 26, 27, 28]. 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 1970er Jahren in die Literatur eingegangen, in den 1990er Jahren wurden so genannte „Legginsallergien“ 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 [29, 30, 31, 32, 33]. Nach Auswertung der Literatur und Diskussion in der „Arbeitsgruppe Textilien“ hat das BgVV seinerzeit acht Dispersionsfarbstoffe benannt, die nicht mehr bei Bekleidungstextilien verwendet werden sollten (Tabelle 3).

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

Colour Index Name	Abkürzung	Chemie	Nummer
Dispersionsblau 1	DB 1	Anthrachinon	64500
Dispersionsblau 35	DB 35	Anthrachinon	-
Dispersionsblau 106	DB 106	Azofarbstoff	-
Dispersionsblau 124	DB 124	Azofarbstoff	-
Dispersionsgelb 3	DG 3	Azofarbstoff	11855
Dispersionsorange 3	DO 3	Azofarbstoff	11005
Dispersionsorange 37/76	DO 37	Azofarbstoff	-
Dispersionsrot 1	DR 1	Azofarbstoff	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-Gemischen. 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 allergenem Potenzial waren: Blue 106 (9 Proben), Yellow 3 (8 Proben), Red 1 (5 Proben), Blue 102 (4 Proben), Blue 124, Orange 37/76 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) [34, 35]. Alle genannten Farbstoffe sind auf der Liste der allergisierenden Dispersionsfarbstoffe des OEKO-TEX® Standard 100 und anderer Ökolabel enthalten.

Sichere epidemiologische Aussagen zur Häufigkeit von Neuerkrankungen (Inzidenz) bei farbstoffbedingten Kontaktallergien sind auf der Basis der vorliegenden wissenschaftlichen Berichte nicht möglich. Auch die Bedeutung einzelner Farbstoffe ist sehr schwer abzuschätzen, denn in klinischen Studien wurden in der Regel nur wenige ausgewählte Farbstoffe auf der Haut (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

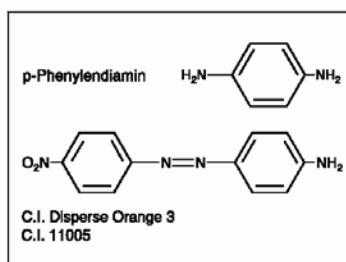
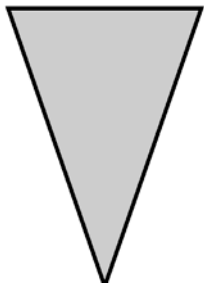


Abb. 1: Strukturformeln von Dispersionsorange 3 und p-Phenyldiamin

Im Jahr 2007 wurde im Rahmen des Aktionsplans gegen Allergien des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) ein Forschungsprojekt zur hautsensibilisierenden Wirkung von Farbstoffen in Bekleidung initiiert. Das daraufhin vom BfR skizzierte Projekt zur „Prüfung von Textilfarbstoffen auf hautsensibilisierende Potenz im Lymphknotentest“ wurde durch eine Arbeitsgruppe vom Institut für Klinische Pharmakologie und Toxikologie der Charité-Universitätsmedizin Berlin bearbeitet. In diesem Forschungsprojekt wurde das Sensibilisierungspotenzial von acht Dispersionsfarbstoffen (Tabelle 3) und einigen Farbstoff-Spaltprodukten mit einem auf eine höhere Empfindlichkeit getrimmten lokalen Lymphknotentest (LLNA, local lymph node assay) im Mausversuch sowie mit einer tierversuchsfreien Methode (LCSA, loose-fit coculture-based sensitization assay) an Humanzellen untersucht [50, 36]. Ein Ranking der Dispersionsfarbstoffe entsprechend ihres Sensibilisierungspotenzials ergab für beide Methoden ähnliche Ergebnisse (Abbildung 2), die wiederum mit Humandaten im Einklang stehen [36]. Widersprüchliche Rangzuordnungen wie z.B. für DB 1 und DG 3 (Abbildung 2) sind vermutlich auf Unterschiede im Stoffwechsel der Hautzellen zwischen Maus und Mensch zurückzuführen. Mit dem LCSA steht somit ein humanzellbasiertes *in vitro*-Testsystem zur Verfügung, mit dem das Gefährdungspotenzial von Farbstoffen und deren Abbauprodukten in Hinblick auf die Auslösung von Kontaktallergien bestimmt werden kann.

Abbildung 2: Ranking der acht Dispersionsfarbstoffe nach ihrem Sensibilisierungspotenzial, welches mit dem modifizierten lokalen Lymphknotentest (LLNA) und dem *in-vitro* Ko-Kultur-Sensibilisierungssassay (LCSA) bestimmt wurde. Das Sensibilisierungspotenzial nimmt von oben nach unten ab [36].

LLNA		LCSA
DB 124		DB 124
DB 106		DG 3
DB 1		DO 37
DR 1		DB 106
DO 37		DR 1
DB 35		DB 35
DO 3		DO 3
DG 3		DB 1

Als Substanzen mit starkem allergenen Potenzial haben sich im LLNA im Mausversuch insbesondere die blauen Dispersionsfarbstoffe DB 106 und DB 124 erwiesen. Diese Substanzen waren bereits bei einer Konzentration von 0,003 % wirksam und damit um den Faktor 1000 stärker wirksam als die anderen getesteten Verbindungen [36, 23]. Die Verwendung

dieser beiden hochpotenten sensibilisierenden Dispersionsfarbstoffe in Bekleidungstextilien ist daher aus Sicht des BfR inakzeptabel.

Die EU-Kommission ist gemäß Artikel 25 der neuen Europäischen Textilkennzeichnungsverordnung Nr. 1007/2011 aufgefordert, bis zum 30. September 2013 durch eine Studie zu prüfen, ob ein Kausalzusammenhang zwischen allergischen Reaktionen und den in Textilerzeugnissen verwendeten chemischen Stoffen oder Gemischen besteht. Auf der Grundlage dieser Studie wird die Kommission gegebenenfalls Gesetzgebungsvorschläge vorlegen.

6.3 Waschmittelrückstände und -additive

Daten zu Waschmittelrückständen auf Textilien gibt es insbesondere aus dem gewerblichen Bereich. Bei der Untersuchung von Reklamationsfällen, deren Häufigkeit mit ca. 1:107 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 im Bereich pH 6-8; der Wert von pH 10 wurde nicht überschritten. Aus Waschversuchen mit Markenwaschmitteln in Haushaltswaschmaschinen lässt sich ableiten, dass mit Restgehalten 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 Phosphatersatzstoffe 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 (IKW und ZVEI) wurde in der zweiten Hälfte der 1990er Jahre eine Arbeitsgruppe „Dermatologische Aspekte beim Waschen“ eingerichtet, die aktuelle Daten zu Waschmittelrückständen und deren dermatologischer Relevanz erheben sollte.

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 Unterbindung 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 1-2 % der Gesamtbevölkerung auf Riechstoffe allergisch reagieren [37a]. 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 allerge-

ner Wirkung gelistet [37] und eine Reihe von Riechstoffen aufgeführt, die nicht in kosmetischen Mitteln enthalten sein dürfen [51]. Die europäische Detergenzien-Verordnung 648/2004/EG sieht eine Deklarationspflicht allergener Duftstoffe in Waschmitteln ab einer Konzentration von 0,01 % vor.

Die Verwendung von Nitromoschusverbindungen und polyzyklischen 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. Seit in Kraft treten der Europäischen Detergenzien-Verordnung 648/2004/EG im Jahr 2005 unterliegen derartige Produkte dieser Verordnung. Hygienespülers, 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 problematisch sieht das BfR auch die Verwendung von Isothiazolinonen zur Konservierung von Flüssigstärke an, da diese Stoffe Kontaktallergene sind und von einem Hautkontakt ausgegangen werden muss.

7 Ansätze zur Abschätzung der Exposition gegenüber Textilchemikalien

7.1 Freisetzung von Textilfarbstoffen

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 waren auch ein Schwerpunktthema des von der Europäischen Kommission initiierten Programms „EIS-ChemRisks“ (*European Information System on "Risks from chemicals released from consumer products/articles"*).

Für die Exposition mit Farbstoffen aus Bekleidungstextilien gab es bis vor einiger Zeit als verwertbare Datenbasis nur die Studie der *Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers* (ETAD) [39]. Im Rahmen dieses Projektes wurde die Abgabe von Farbstoffen aus Bekleidungstextilien bestimmt, indem jeweils 500 cm² gefärbte Textilproben für vier Stunden bei 37 °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 Flächen gewichten und Farbstoffgehalten untersucht und aus jeweils 500 cm² Textilprobe

0,1 bis 300 µg 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 Freisetzungsrates betrug 0,4 mg pro simuliertem 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 cm^2 errechnen lässt. Bei der Bewertung muss jedoch berücksichtigt werden, dass in der Praxis nach zwischenzeitlichem Waschen die Freisetzungsrates 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 Freisetzungsrates möglich. Zudem wurden mechanische Einflüsse, wie sie beim Tragen von Bekleidungstextilien auftreten, nicht erfasst.

Erkenntnisse zum Einfluss des Tragens von Bekleidungstextilien auf das Freisetzen von Farbstoffen liefert das vom Bundesministerium für Gesundheit geförderte Forschungsvorhaben „Entwicklung praxisgerechter Modelle für die Exposition mit chemischen Stoffen aus Textilien“ [40]. Im Deutschen Wollforschungsinstitut (DWI) in Aachen 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 $1,1 \mu\text{g}$ pro cm^2 Haut für den Farbstoff Palatinechtmarineblau ermittelt [40]. 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 [41].

In einem weiteren Projekt der ETAD wurde versucht, die durchschnittliche Exposition mit Dispersionsfarbstoffen aus gefärbten Bekleidungstextilien für einen typischen Gebrauchszeitraum (50 Wäsche-/Tragezyklen) experimentell zu erfassen [42]. 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 $0,28 \mu\text{g}$ pro cm^2 . Nach fünf Waschgängen reduzieren sich die Freisetzungsrates auf ca. ein Drittel des Ausgangswerts. Aus allen Migrationsergebnissen wurden für den Untersuchungszeitraum mittlere externe Expositionen von $< 0,005$ bis $0,067 \mu\text{g}$ pro cm^2 errechnet. Unter der Annahme von 1m^2 Expositionsfläche und 70 kg Körpergewicht lassen sich davon mittlere externe Expositionen von $< 0,71$ bis $9,7 \mu\text{g}$ pro Kilogramm Körpergewicht ableiten. Bei Kontaktallergien muss jedoch angenommen werden, dass für die Risikobetrachtung nicht durchschnittliche Expositionen, sondern die Spitzenexposition ausschlaggebend ist [43, 44].

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 $0,2 \mu\text{g pro cm}^2$ keine Hautpenetration nachgewiesen, während bei einer höheren Flächendosis von $4,2 \mu\text{g pro cm}^2$ eine Hautpenetration gemessen wurde [45, 46]. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, 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 $1 \mu\text{g pro cm}^2$ beträgt. Im Falle mangelhafter Färbetechnik muss jedoch mit erheblich größeren Freisetzungsraten gerechnet werden, zahlenmäßige Angaben hierzu liegen jedoch nicht vor. Im Dosisbereich von $1 \mu\text{g pro cm}^2$ 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.

7.2 Freisetzung von Substanzen aus Textilien (Migration)

Allgemeine Hinweise zu Migrationsmessung

Basierend auf den in der „Arbeitsgruppe Textilien“ zusammengetragenen Daten wurde festgestellt, dass die Elution als einfache und praxisgerechte 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 [11]:

- $0,5 \text{ g}$ ungewaschenes Textilgewebe wird in 25 ml artifiziellem 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^2 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 Migrationsrate 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 0,1-0,2 % gemessen.

7.3 Modelle zur Expositionsabschätzung

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 dagegen die Daten über die Gehalte der Substanzen in Textilien vor.

Auf der Basis der ausgewerteten Studien empfiehlt die „Arbeitsgruppe Textilien“ die folgenden Default-Werte als *worst case*-Annahmen, soweit keine Messergebnisse vorliegen [11]. 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 $\log P_{ow} < -1$ oder >6

** bei der Berechnung der Exposition in Schweißzonen 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/m²
- Exponierte Hautfläche 1 m²
- Körpergewicht 60 kg

7.3.1 BfR-Modell zur Abschätzung der 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 ²	100 g/m ²	10 g/kg	0,5/100

Hieraus ergibt sich eine externe Personendosis von 5 mg. Die folgenden Expositionsszenarien können für eine Person mit einem Körpergewicht von 60 kg betrachtet werden:

Szenario A: akute Exposition

Externe Körperdosis	5 mg / 60 kg	= 83 µg/kg Körpergewicht
Interne Körperdosis (Penetrationsrate 1 %)	0,01×83 µg/kg	= 0,83 µg/kg Körpergewicht
Externe Flächendosis (exp. Fläche 1 m ²)	5 mg / 1 m ²	= 0,5 µg/cm ² Körperfläche

Szenario B: mittlere chronische Exposition

Externe Körperdosis (10 % Migration)	0,1×5 mg/60 kg	= 8,3 µg/kg Körpergewicht
Interne Körperdosis (Penetrationsrate 1 %)	0,01×8,3 µg/kg	= 83 ng/kg Körpergewicht
Externe Flächendosis (exp. Fläche 1 m ²)	0,1×5 mg/1 m ²	= 0,05 µg/cm ² Körperfläche

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.

7.3.2 Abschätzung der Verbraucherexposition nach REACH

Die Abschätzung der Verbraucherexposition im REACH-Verfahren erfolgt gemäß dem Leitfadens „Guidance on information requirements and chemical safety assessment - Chapter R.15: Consumer Exposure Estimation“ [47]. Der Abschnitt R.15.3.2.2 beschreibt ein Szenario zur Abschätzung der dermalen Aufnahme einer nicht-flüchtigen Substanz, die aus einem Produkt während der Zeit des Hautkontakts freigesetzt wird und auf die exponierte Hautfläche gelangt. Nach dem REACH-Expositionsmodell kann die externe Flächendosis L_{der} (mg/cm^2) berechnet werden nach

$$L_{der} = \frac{Q_{prod}}{A_{skin}} \cdot F_{C_{prod}} \cdot F_{C_{migr}} \cdot T_{contact}$$

Als Parameter gehen ein das Produktgewicht Q_{prod} (g), die exponierte Hautfläche A_{skin} (cm^2), der Substanzgehalt im Produkt $F_{C_{prod}}$ (mg g^{-1}), Migrationsrate bzw. der pro Zeiteinheit migrierende Anteil des Substanzgehalts $F_{C_{migr}}$ ($\text{mg mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) sowie die Dauer des Hautkontakts $T_{contact}$ (h). Der Quotient von Q_{prod} und A_{skin} stellt das Flächengewicht dar. Die externe Körperdosis D_{der} (mg kg^{-1} Körpergewicht d^{-1}) bei n Trageereignissen pro Tag ergibt sich bei Vorgabe des Körpergewichts BW (kg) nach

$$D_{der} = \frac{L_{der} \cdot A_{skin} \cdot n}{BW}$$

8 Ergebnisse des Prüfprogramms der Deutschen Industrie für die toxikologische Bewertung von Textilchemikalien auf Grundlage des BfR-Modells zur Expositionsabschätzung

Die „Arbeitsgruppe Textilien“ hat Grundsätze zur toxikologischen und allergologischen Prüfung erarbeitet [48]. Auf deren Basis hat die Deutsche Industrie ein Prüfprogramm durchgeführt, in dem Hersteller von Textilhilfs- und -farbstoffen ihre Produkte im Hinblick auf die gesundheitliche Unbedenklichkeit der damit ausgerüsteten, bearbeiteten bzw. gefärbten Bekleidungstextilien überprüft haben.

Aus Sicht des BfR sollten grundsätzlich 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 $\log P_{ow} < -1$ bzw. > 6 sowie Substanzen, die nachweislich nicht bioverfügbar sind, wurden nicht geprüft.

8.1 Untersuchungen zu mutagenen und sensibilisierenden Eigenschaften von Textilhilfsmitteln

Aus der Gruppe der Textilhilfsmittel wurden im Prüfprogramm der Deutschen Industrie folgende repräsentative Vertreter mengenmäßig bedeutsamer Inhaltsstoffe von Textilhilfsmitteln aus vier Textilhilfsmittelgruppen toxikologisch untersucht: Egalisiermittel (Benzyltrimethylammoniumchlorid, Dimethylbenzyl- C_{12-18} -alkylammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid)), Lauffaltenverhinderer (sulfatiertes Fettsäuredialkylamid), 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 [49].

8.2 Untersuchungen zur Mutagenität von Farbmitteln

Nicht in das Prüfprogramm der Deutschen Industrie aufgenommen wurden Pigmente und Reaktivfarbstoffe, bei denen nicht mit einer erheblichen Exposition des Verbrauchers gerechnet werden muss, ferner Naphtholfarbstoffe aufgrund ihres Verteilungskoeffizienten ($\log P_{ow} > 6$) sowie Direktfarbstoffe mit einem Molekulargewicht über 700 Da 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 $> 1\text{ }\mu\text{g}$ 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 wurden zehn Dispersionsfarbstoffe 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 HPRT-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 kaum noch verwendet wird und somit nicht mehr bedeutsam ist. Yellow 211 war in allen drei Testsystemen negativ [49].

8.3 Untersuchungen mit sensibilisierenden Farbmitteln

Untersuchungen zur Hautpenetration von Orange 30 und Red 82 wurden im Prüfprogramm der Deutschen Industrie *in vitro* mit humaner Haut und mit Schweinehaut durchgeführt. Für Auftragungsmengen von $10\text{ }\mu\text{L}$ gesättigter, synthetischer Schweißlösung pro cm^2 war die Absorptionsrate unterhalb der Nachweisgrenze von $0,001\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$. Auftragungsmengen von

200 µL gesättigter, synthetischer Schweißlösung pro cm² führten bei Disperse Orange 30 zu Absorptionsraten von 0,004 µg/cm²/h und einer gesamten Aufnahme von 0,16 µg/cm² in 48 Stunden (humane Haut) bzw. 0,022 µg/cm²/h und einer gesamten Aufnahme von 0,86 µg/cm² in 48 Stunden (Schweinehaut). Für Red 82 blieb auch bei dieser Auftragsmenge die Penetration unterhalb der Nachweisgrenze. Bei Untersuchungen zur Hautpenetration aus Aceton-Abscheidungen lag die Absorptionsrate unterhalb der Nachweisgrenze (Orange 30: < 0,05 µg/cm², entsprechend 8 % bei einer Dosis von 0,6 µg/cm² bzw. 0,8 % bei 6,0 µg/cm²; Red 82: < 0,02 µg/cm² entsprechend 33 % bei einer Dosis von 0,06 µg/cm² bzw. 3,3 % bei 0,6 µg/cm²), 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 µg/cm²/h bei einer Dosis von 0,6 µg/cm²) und bei Disperse Red 79 % (0,002 µg/cm²/h) [52].

Im Test auf hautsensibilisierende Eigenschaften (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. Das BfR geht davon aus, 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 somit nicht ausgegangen werden [53, 54].

9 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 dokumentierte Fälle von Kontaktallergien, ausgelöst durch Textilien, selten. Vermutlich machen textilbedingte Kontaktdermatitiden etwa 1-2 % der Fälle aus.
- Beim Tragen von Bekleidungstextilien mit Dispersionsfarbstoffen mit einem sensibilisierenden Potenzial 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.
- Bestimmte Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können, wurden EU-weit verboten. Es ist davon auszugehen, dass diese Farbstoffe gelegentlich insbesondere noch in importierten Textilien zu finden sind.
- Die Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol als Färbebeschleuniger (Carrier) bei Bekleidungstextilien ist gesundheitlich bedenklich und sollte nach Ansicht des BfR 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 cm².
- Durch geeignete Modelle kann die Exposition gegenüber Farbstoffen 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.

10 Referenzen

- [1] Textilhilfsmittel-Katalog (THK) 2008/09. Herausgegeben von der Redaktion melliand in Zusammenarbeit mit dem Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel-, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V. (TEGEWA). 12. Edition. Frankfurt am Main. Deutscher Fachverlag GmbH.
- [2] Rouette, H.-K., Lindner, A., Schwager, B., 1995. Lexikon für Textilveredlung, Band 1-3. Laumann-Verlag, Dülmen.
- [3] Schulte, A., Bernauer, U., Madle, S., Mielke, H., Herbst, U., Richter-Reichhelm, H.-B., Appel, K.-E., Gundert-Remy, U., 2006. Assessment of the Carcinogenicity of Formaldehyde [CAS No. 50-00-0] : Bericht zur Bewertung der Karzinogenität von Formaldehyd. Berlin, Bundesinstitut für Risikobewertung.
<http://edok.ahb.niedersachsen.de/07/513717935.pdf> (14.06.2012)
- [4] Laursen, S.E., Hansen, O.C., Hansen, J., Pommer, K., Pedersen, E., Drøjdahl, A., Bernth, N., 2003. Survey of chemical compounds in textile fabrics. 23, -115. Danish Environmental Protection Agency - Danish Ministry of Environment and Energy.
<http://www.mst.dk/NR/rdonlyres/B9CDE217-9E41-4F27-A8A3-921D5B50A737/0/23.pdf> (14.06.2012)
- [5] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) 2011. Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten. Aktualisierte Stellungnahme Nr.034/2011 ersetzt die Stellungnahme Seite Nr. 026/2011 vom 14. Juli 2011. Berlin, Bundesinstitut für Risikobewertung.
- [5a] Bundesumweltamt (UBA), Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) 2008. BfR und UBA empfehlen, den Einsatz von Organozinnverbindungen in Verbraucherprodukten weiter zu begrenzen. Aktualisierte (29.05.2008 und 18.11.2008) gemeinsame Stellungnahme Nr. 032/2008. Bundesumweltamt und Bundesinstitut für Risikobewertung.
<http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/publikationen/organozinnverbindungen.pdf> (14.06.2012)
- [6] Gaikema, F.J., Alberts, P.J., 1999. Gaschromatografische bepaling van residuen van organotinverbindingen in textielproducten. De ware(n)-chemicus : Nederlands tijdschrift voor algemeen levensmiddelenonderzoek 29: 23-33.
- [7] Appel, K.E., Böhme, C., Platzek, T., Schmidt, E., Stinchcombe, S., 2000. Organotin compounds in consumer relevant products and food. Umweltmed Forsch Prax 5: 67-77.
- [8] Grandjean, P., Andersen, E.W., Budtz-Jørgensen, E., Nielsen, F., Molbak, K., Weihe, P., Heilmann, C., 2012. Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds. JAMA 307: 391-397.
- [9] Washburn, S.T., Bingman, T.S., Braithwaite, S.K., Buck, R.C., Buxton, L.W., Clewell, H.J., Haroun, L.A., Kester, J.E., Rickard, R.W., Shipp, A.M., 2005. Exposure assessment and risk characterization for perfluorooctanoate in selected consumer articles. Environ Sci Technol 39: 3904-3910.
- [10.] Swedish Society for Nature Conservation (SSNC), Norwegian Society for the Conservation of Nature/Friends of the Earth Norway (FoEN) 2006. Fluorinated pollutants in all-weather clothing. Swedish Society for Nature Conservation (SSNC) and Norwegian Society for the Conservation of Nature/Friends of the Earth Norway (FoEN).

- http://www.nikwax.com/cmsdata/Downloads/pr/Children%27s_Clothing_Report2.pdf
(14.06.2012)
- [11] Krätke, R., Platzek, T., 2004. Migration methods and models for estimating possible exposure to textile adjuvants and dyes from clothing textiles during normal use. From the "Public Health Evaluation of Textile Adjuvants and Dyes" Committee of the BfR. "Textiles" Study Group. Bundesgesundheitsbl Gesundheitsforsch Gesundheitschutz 47: 810-813.
- [12.] Schröder, V., 2008. Wasser, Schmutz und Öl abweisende Ausrüstung mit Fluorcarbonharzen. 5. BFR-Forum Verbraucherschutz, Sektion III Gefährliche Bekleidungstextilien? TEGEWA eV.
http://www.bfr.bund.de/cm/343/wasser_schmutz_und_oel_abweisende_ausruestung_mit_fluorcarbonharzen.pdf (14.06.2012)
- [13] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) 2005. Perfluorchemikalien in Papieren und Kartons für Lebensmittelverpackungen. Gesundheitliche Bewertung Nr. 049/2005, Berlin, Bundesinstitut für Risikobewertung.
http://www.bfr.bund.de/cm/343/perfluorchemikalien_in_papieren_und_kartons_fuer_lebensmittelverpackungen.pdf (14.06.2012)
- [14] Appel, K.E., Gundert-Remy, U., Fischer, H., Faulde, M., Mross, K.G., Letzel, S., Rossbach, B., 2008. Risk assessment of Bundeswehr (German Federal Armed Forces) permethrin-impregnated battle dress uniforms (BDU). Int J Hyg Environ Health 211: 88-104.
- [15] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) 2008. 1. Sitzung der BfR-Kommission Bedarfsgegenstände, Schwerpunkt Textilien und Leder. Berlin, Bundesinstitut für Risikobewertung.
http://www.bfr.bund.de/cm/343/1_sitzung_der_bfr_kommission_fuer_bedarfsgegenstaende_schwerpunkt_textilien_und_leder.pdf (14.06.2012)
- [16] Schuster, A., Daschner, F., 2002. Antibacterial products in the home: chance or hazard? Dtsch Med Wochenschr 127: 2340-2344.
- [17] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) 2006. Triclosan nur im ärztlichen Bereich anwenden, um Resistenzbildungen vorzubeugen. Stellungnahme Nr. 030/2006. Berlin, Bundesinstitut für Risikobewertung.
http://www.bfr.bund.de/cm/343/triclosan_nur_im_aerztlichen_bereich_anwenden_um_resistenzbildungen_vorzubeugen.pdf (14.06.2012)
- [18] Schneider, K., Hafner, C., Jäger, I., 2004. Mutagenicity of textile dye products. J Appl Toxicol 24: 83-91.
- [19] Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U.S., Baltes, W., 1999. Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. Hum Exp Toxicol 18: 552-559.
- [20] Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg (CVUA) 2002. Jahresbericht 2002. Freiburg, Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg.
http://www.cvua-freiburg.de/pdf/fr_jahresbericht_2002.pdf (14.06.2012)
- [21] EurAzos Working Group 2007. EurAzos Final Report. Chemical Legislation European Enforcement Network (CLEEN).
<http://www.cleen-europe.eu/projects/EurAzos.html> (14.06.2012)
- [22] Kawakami, T., Isama, K., Nakashima, H., Tsuchiya, T., Matsuoka, A., 2010. Analysis of primary aromatic amines originated from azo dyes in commercial textile products in Japan. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng 45: 1281-1295.
- [23] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) 2010. 2. Sitzung des Ausschusses „Textilien und Leder“ der BfR-Kommission Bedarfsgegenstände. Berlin, Bundesinstitut für Risikobewertung.
http://www.bfr.bund.de/cm/343/2_sitzung_des_ausschusses_textilien_und_leder_der_bfr_kommission_bedarfsgegenstaende.pdf (14.06.2012)

- [24] Horstmann, M., McLachlan, M., 1994. Textiles as a source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) in human skin and sewage sludge. *Environ Sci Pol Res* 1: 15-20.
- [25] Feinman, S.E., Doyle, E.A., 1988. Sensitization to dyes in textiles and other consumer products. *Journal of Toxicology - Cutaneous and Ocular Toxicology* 7: 195-222.
- [26] Hornstein, O.P., 1989. Textilverträglichkeit bei Hautkrankheiten. *Melliand Textilberichte* 3: 222-227.
- [27] Klaschka, F., 1994. Textilien und die menschliche Haut, Fakten und Fiktionen - eine Situationsbeschreibung aus dermatologischer Sicht. *Melliand Textilberichte* 3: 193-202
- [28] Maurer, S., Seubert, A., Seubert, S., Fuchs, T., 1995. Contact dermatitis from textiles. *Dermatosen in Beruf und Umwelt* 43: 63-68.
- [29] Hatch, K.L., 1984a. Chemicals and textiles. Part II: Dermatological problems related to finishes. *Text Res J* 54: 721-732.
- [30] Hatch, K.L., 1984b. Chemicals and textiles. I. Dermatological problems related to fibre content and dyes. *Text Res J* 54: 664-682.
- [31] Hatch, K.L., Maibach, H.I., 1985. Textile dye dermatitis. A review. *J Am Acad Dermatol* 12: 1079-1092.
- [32] Hatch, K.L., Maibach, H.I., 1995. Textile dye dermatitis. *J Am Acad Dermatol* 32: 631-639.
- [33] Hatch, K.L., 1995. Textile dye contact allergens. *Curr Probl Dermatol* 22: 8-16.
- [34] Hatch, K.L., Motschi, H., Maibach, H.I., 2003a. Identifying the source of textile dye allergic contact dermatitis - A guideline. *Exog Dermatol* 2: 240-245.
- [35] Hatch, K.L., Motschi, H., Maibach, H.I., 2003b. Disperse dyes in fabrics of patients patch-test-positive to disperse dyes. *Am J Contact Dermat* 14: 205-212.
- [36] Sonnenburg, A., Ahuja, V., Schreiner, M., Platzek, T., Stahlmann, R., 2012. Assessment of the sensitizing potential of textile disperse dyes and some of their metabolites by the loose-fit coculture-based sensitization assay (LCSA). *Arch Toxicol* 86 (5):733-40.
- [37] The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for consumers (SCCNFP) 1999. Opinion Concerning Fragrance Allergy In Consumers - A Review Of The Problem. SCCNFP/0017/98 Final.
- [37a] The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for consumers (SCCNFP) 1999. Interim position on Fragrance allergy, document n° SCCNF/0202/99 adopted by the SCCNFP during the 8th Plenary meeting of 23rd June 1999.
- [38] The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for consumers (SCCNFP) 2002. Position statement concerning fragrance chemicals in detergents and other household products. SCCNFP/0588/02 final.
- [39] ETAD 1983. Final Report on Extractability of Dyestuffs from Textiles. Project A 4007. Basel, Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers (ETAD).
- [40.] Heine, E., Thomas, H., Mueller, B.M., Hoecker, H., 1996. Development of practical exposure models for chemical substances from textiles. (Entwicklung praxisgerechter Modelle fuer die Exposition mit chemischen Stoffen aus Textilien). Abschlussbericht.
- [41] Heine, E., Heinemann, M., Thomas, H., Höcker, H., 2000. Freisetzung von Textilhilfsmitteln und-farbstoffen aus textilen Bedarfsgegenständen und Übergang auf die Haut. Abschlußbericht des Forschungsvorhaben des Deutschen Wollforschungsinstituts (DWI) an der RWTH Aachen.
- [42] ETAD 1997. Extractability of dyestuffs from textiles over a normal life time of use. Project G 1033. Basel, Ecological and Toxicological Association of Dye and Organic Pigment Manufacturers (ETAD).
- [43] White, S.I., Friedmann, P.S., Moss, C., Simpson, J.M., 1986. The effect of altering area

- of application and dose per unit area on sensitization by DNCB. Br. J Dermatol 115: 663 -668.
- [44] ETAD 1996. Risk assessment of contact sensitizing disperse dyes in representative textiles. Project G 1033/1041. Basel, Ecological and Toxicological Association of Dye and Organic Pigment Manufacturers (ETAD).
- [45] ETAD 1994. In vitro absorption of various dyes through human and pig epidermis. Project T 2030 part 1. Basel, Ecological and Toxicological Association of Dye and Organic Pigment Manufacturers (ETAD).
- [46] ETAD 1995. In Vitro Absorption of Two Disperse Dyes from Synthetic Perspiration and Five Formulations. Project T 2030 part 2. Basel, Ecological and Toxicological Association of Dye and Organic Pigment Manufacturers (ETAD).
- [47] European Chemicals Agency (ECHA) 2010. Guidance on information requirements and chemical safety assessment - Chapter R.15: Consumer exposure estimation. Version 2. Helsinki, Finland, European Chemicals Agency (ECHA).
http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r15_en.pdf (15.06.2012)
- [48] Arbeitskreis Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbmitteln der „Textilien“ des BgVV, 1996. Prüfung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Textilhilfsmitteln und -farbmitteln. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz 39: 430-431.
- [49] Krätke, R., Platzek, T., 2005. The working group "Textiles" of the German Federal Institute for Risk Assessment. Report of the 11th meeting, December 16, 2003 in Berlin. Bundesgesundheitsbl Gesundheitsforsch Gesundheitsschutz 48: 120-124.
- [50] Ahuja, V., Platzek, T., Fink, H., Sonnenburg, A., Stahlmann, R., 2010. Study of the sensitising potential of various textile dyes using a biphasic murine local lymph node assay. Arch Toxicol 84: 709-718.
- [51] The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for consumers (SCCNFP) 2000. Opinion of the scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for the consumers concerning an initial list of perfumery materials which must not form part of cosmetic products - adopted by the SCCNFP during the 12th Plenary meeting of 03 May 2000 (SCCNFP/0320/00, final)
- [52] ETAD 2001. In vitro absorption of two disperse dyes through human and pig epidermal membranes. Forschungsbericht. Basel, Ecological and Toxicological Association of Dye and Organic Pigment Manufacturers (ETAD).
- [53] ETAD 2003. C.I. Disperse Red 82: Local Lymph Node Assay, Forschungsbericht. Basel, Ecological and Toxicological Association of Dye and Organic Pigment Manufacturers (ETAD).
- [54] ETAD 2003. C.I. Disperse Orange 30: Local Lymph Node Assay. Forschungsbericht. Basel, Ecological and Toxicological Association of Dye and Organic Pigment Manufacturers (ETAD).