

4. Sitzung des Ausschusses „Textilien und Leder“ der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände

Protokoll vom 18. November 2015

In der 15. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände (BeKo) hat die Kommission den Ausschuss „Textilien und Leder“ zu seiner vierten Sitzung einberufen. Als Teil der BeKo wird im Ausschuss über das Gefährdungspotential von Farb-, Ausrüstungs- und Hilfsmitteln für Textilien und Lederprodukte diskutiert.

Themen der Sitzung am 18. November 2015 in Berlin waren der Einsatz von fluorierten Polymeren in Textilien und die Toxizität perfluorierter Chemikalien, Formaldehyd (Neueinstufung, toxikologische Gesichtspunkte einer möglichen dermalen und inhalativen Exposition über Bekleidungstextilien, Daten zur Emission aus Leder), Chrom(VI) (Gehalte in Leder, Analytik), nicht-regulierte aromatische Amine aus Azofarbstoffen, der Farbstoff Dispersionsblau 35 (Analytik, Toxizität) und das BfR-Modell zur dermalen Expositionsschätzung sowie die Frage nach belastbaren Informationen zur tatsächlichen dermalen Exposition gegenüber Chemikalienrückständen bei Bekleidung.

Nach der Begrüßung durch den Leiter der Abteilung Chemikalien- und Produktsicherheit, Prof. Dr. Dr. A. Luch, stellen sich alle Teilnehmer kurz vor.

TOP 1 Fluorierte Polymere in Textilien und Toxizität der perfluorierten Chemikalien (PFC)

Ausrüstung von Textilien mit fluorierten Polymeren

Fluorierte Polymere (Fluorcarbonharze) werden für die wasser- und schmutzabweisende Ausrüstung von Textilien eingesetzt. Prozessbedingt können solche Bekleidungsstücke Restgehalte/Spuren von Perfluorcarbonsäuren (z. B. Perfluorooctansäure (PFOA)) und Fluor-termeralkoholen (FTOH) enthalten. So entsteht PFOA im ppm-Bereich als nicht beabsichtigtes Nebenprodukt bei der Produktion von C8-Telomer-basierten fluorierten Polymeren. FTOH sind die Bausteine für fluorierte Polymere. Seit 2006 sind verschiedene Wege für eine nachhaltigere Oleo- und Hydrophobierung beschritten worden. Neben der Reduzierung von PFOA und PFOA-Vorläufersubstanzen durch Prozessoptimierung kam es zur Entwicklung einer alternativen Fluortechnologie (kurzkettige Fluorchemie; C6 und C4) sowie zur (Weiter-)Entwicklung von fluorfreien Alternativen. Die C4-Chemie hat im Wesentlichen Bedeutung in der Lederherstellung; der Marktanteil ist jedoch gering. C6-basierte Fluorcarbonharze enthalten fast ausschließlich C6-perfluorierte Seitenketten und praktisch keine länger-kettigen Anteile. Sie zeichnen sich daher durch ein verbessertes toxikologisches Profil aus. Toxikologische Studien zur Perfluorhexansäure (PFHxA), die prozessbedingt aus der Vorläufersubstanz 6:2 FTOH entstehen kann, zeigen im Vergleich zu PFOA eine geringere Toxizität und eine schnellere Ausscheidung. Allerdings ist die Effektivität der C4-bzw. der C6-Fluorchemie nicht ausreichend, um z. B. den hohen Grad der Öl- und Schmutzabweisung zu gewährleisten, der für einige technische Textilien benötigt wird.

Solange nur ein wasserabweisender Effekt erforderlich ist, kann auf den Einsatz von Fluorcarbonharzen in Textilien verzichtet werden, da fluorfreie Alternativen (z. B. Siloxane, Polyurethane) zur Verfügung stehen.

Eine Selbstverpflichtung einiger Hersteller von Fluorcarbonharzen sieht einen Verzicht auf die langkettige C8-Fluorchemie ab Januar 2016 vor. Unter REACH wurde der Vorschlag zur Beschränkung von PFOA, ihrer Salze und Vorläuferverbindungen vom wissenschaftlichen Ausschuss für Risikobewertung (RAC) und vom wissenschaftlichen Ausschuss für sozioökonomische Analyse (SEAC) der Europäischen Chemikalienagentur ECHA angenommen; die rechtliche Umsetzung durch die EU-Kommission ist für 2017 geplant.

PFC (perfluorierte Chemikalien): toxikologische Grundlagen

Die EFSA hat 2008 eine Risikobewertung von Perfluorooctansulfonat (PFOS) und PFOA vorgenommen. Von einer 2-Generationenstudie an Ratten wurde für PFOA ein BMDL₁₀ (Benchmark Dose Lower Limit – Dosis, die eine Tumorzinzidenz von 10 % verursacht) von 0,3 mg/kg Körpergewicht und Tag für Veränderungen des Lebergewichtes abgeleitet. Unter Berücksichtigung eines Unsicherheitsfaktors von 200 ergab sich daraus eine tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (TDI = tolerable daily intake) von 1,5 µg/kg Körpergewicht und Tag. Für PFOS wurde von der EFSA ein TDI-Wert von 0,15 µg/kg Körpergewicht und Tag errechnet, der auf einer subchronischen Studie an Affen basiert, in der Effekte auf den Fettstoffwechsel und auf Schilddrüsenhormone beobachtet wurden. Toxikokinetische Untersuchungen zeigen, dass Perfluorbutansäure (PFBA; C4) und PFHxA (C6) deutlich geringere Halbwertszeiten im Plasma/Serum des Menschen haben (3 Tage bzw. 32 Tage) als PFOA (C8, Halbwertszeit: 2,3 - 3,8 Jahre). Auch in subchronischen/entwicklungstoxikologischen Studien zeigen PFBA und PFHxA im Vergleich zu PFOA verbesserte toxikologische Profile wie z. B. höhere NOAEL-Werte (No observed adverse effect level – höchste Dosis, bei der kein toxischer Effekt mehr auftritt). Wird die Toxizität der Sulfonsäure-Derivate (Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) und Perfluorhexansulfonat (PFHxS)) mit der von PFOS verglichen, so weist insbesondere PFBS eine geringere Toxizität auf. Der Fluortelomeralkohol 8:2 FTOH bewirkt im 90-Tage Versuch an der Ratte ähnliche Effekte wie PFOA, der NOAEL-Wert liegt mit 5 mg/kg Körpergewicht und Tag deutlich höher als der BMDL₁₀ für PFOA. Zusammenfassend lassen die tierexperimentellen Studien erkennen, dass toxische Effekte mit der C-Kettenlänge korrelieren, d.h. kurzkettige PFC sind ‚weniger‘ toxisch. Ein wesentlicher Grund mag dabei in der stark reduzierten Serum-/Blut-Halbwertszeit liegen. Ungeklärt ist weiterhin, welche klinische Relevanz die mit PFOA beobachteten Niedrigdosis-Effekte haben und wie beispielsweise die Wirkung von PFC-Gemischen zu bewerten ist.

TOP 2 Formaldehyd (FA)

Neueinstufung von Formaldehyd - Konsequenzen für verschiedene Regelungsbereiche

Mit der 6. ATP (Verordnung [EU] Nr. 605/2014, ATP- Adaptation to Technical Progress) der CLP-Verordnung erfolgte für Formaldehyd (FA) eine Höherstufung von Carc. 2 nach Carc. 1B sowie eine Neueinstufung in Muta. 2. Diese Einstufung gilt gemäß Verordnung (EU) 2015/491 ab 1. Januar 2016. Die veränderte Gefahreinstufung hat für unterschiedliche Regelungsbereiche Konsequenzen. Für die Herstellung von Textilien wird Formaldehyd nicht eingesetzt. Allerdings werden Formaldehyd-freisetzende Substanzen z. B. zur Verbesserung der Formbeständigkeit eingesetzt, die zu Formaldehydgehalten auf dem Textil führen können. In Deutschland besteht für Textilien gemäß Bedarfsgegenständeverordnung eine Kennzeichnungspflicht ab einem Gehalt an freiem FA von 0,15 %. Die Stoffbewertung unter REACH führte zu der Entscheidung, dass u. a. die Datenlage zur FA-Emission aus verschiedenen Quellen sowie deren Beitrag zur FA-Konzentration in der Innenraumluft verbessert

werden muss, um so die Voraussetzung für realistischere Expositionsschätzungen zu schaffen.

Formaldehyd in Textilien - toxikologische Gesichtspunkte einer möglichen dermalen und inhalativen Exposition

Körpernah getragene Textilien können mit formaldehyd-basierten Chemikalien behandelt sein, um z. B. bügelfreie Eigenschaften zu erzeugen. FA kommt ubiquitär in der Natur vor, es entsteht als Zwischenprodukt des Körperstoffwechsels und hat eine sehr kurze biologische Halbwertszeit. FA ist ein Schwellenwert-Kanzerogen. Für die kanzerogene Wirkung auf den Atemtrakt wurde von der WHO ein Innenraumluftrichtwert von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ abgeleitet. Für den dermalen Aufnahmepfad enthält das REACH-Registrierungsdossier DNEL-Werte (Derived No-Effect Level – Dosis, unterhalb derer der Stoff keine Wirkung ausübt) für die Langzeitexposition für systemische Effekte von $102 \text{ mg}/\text{kg}$ Körpergewicht und Tag und für lokale Effekte von $12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Für die Risikobewertung von FA in Textilien bei dermalen Exposition wurden in dem Vortrag die FA-Gehaltsgrenzwerte des OEKO-TEX® Standard 100 für die Produktklassen I (Baby; nicht nachweisbar, $< 16 \text{ mg}/\text{kg}$) und II (mit Hautkontakt; $75 \text{ mg}/\text{kg}$) als Gehalte, mit denen die Textilien belastet sind, zugrunde gelegt. Zur Expositionsschätzung wurde das BfR-Modell verwendet. Für ein mit 75 ppm FA belastetes Baumwollhemd und für einen mit 16 ppm FA belasteten Babystrampler für einen 2-Monate alten Säugling ergaben sich geringe dermale Aufnahmedosen, die weit unter den DNEL-Werten liegen. Somit ist bei Einhaltung der Grenzwerte des OEKO-TEX® Standards 100 ein gesundheitliches Risiko für den Verbraucher unwahrscheinlich. Die Werte des OEKO-TEX® Standards für FA sind heutzutage technologisch einhaltbarer und akzeptierter Industriestandard für Bekleidungstextilien. Dies wird auch durch Messergebnisse der Untersuchungsämter der Länder bestätigt.

In der Diskussion über die inhalative Exposition wurde eine Auswertung des BfR von Messungen zur Emission von FA aus verschiedenen Materialien und Produkten aus 2006 herangezogen. Der geschätzte Beitrag von Hemden zur Innenraumluftkonzentration liegt deutlich unter $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, so dass der Beitrag von Bekleidungstextilien zur Innenraumluftbelastung mit FA als gering einzuschätzen ist.

Die Belastung von Leder mit Formaldehyd, höheren Aldehyden und toxikologisch relevanten Stoffen. Statistisch-aufbereitete, prüfkammer-basierte Untersuchungsergebnisse. Risikoabschätzung

In dem Vortrag wurde über Prüfkammeruntersuchungen zur Freisetzung flüchtiger organischer Verbindungen (VOC, volatile organic compounds), darunter Formaldehyd und höhere Aldehyde, aus Lederprüfmustern (z. B. Ledermöbel) berichtet. Kurz adressiert wurden die Grundlagen der Prüfkammermessung inklusive der Messbedingungen und Bezugsgrößen sowie Einfluss der Prüfmusterkonfektionierung (Zugänglichkeit der Narben- und Velourseite des Leders, Appretierung der Narbenseite) und weiterer Faktoren (Inhomogenität, Zuschnitt, Klimaparameter, Prüfmusterkonditionierung) auf die Emissionscharakteristik. Diskutiert wurde, dass die für Emissionskammermessungen üblicherweise verwendete Luftwechselrate von $0,5/\text{h}$ in vielen Fällen nicht mehr den heutigen Innenraumbedingungen gut isolierter Häuser bzw. Räume entspricht und angepasst werden sollte.

Verglichen wurden die Versuchsparameter und Richtwerte verschiedener etablierter Prüfsiegel für Leder (z. B. Blauer Engel RAL-UZ 148, TÜV Rheinland 2 PFG_S_101, Deutsche Gütegemeinschaft Möbel e.V. RAL-GZ 430). Gemäß den Vorgaben der genannten Prüfsiegel

liegt der Richtwert für FA bei $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (nach maximal 28 Tagen Prüfkammeruntersuchung). Damit würde man in einem 30 m^3 großen Wohnraum bei einer Luftwechselrate von 0,5/h den Beitrag eines Dreisitzsofas mit einer Lederfläche von 10 m^2 zum FA-Gehalt in der Innenraumluft nach 28 Tagen auf etwa $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ begrenzen. Es hat sich gezeigt, dass die Emissionsrate für Formaldehyd aus Leder exponentiell abklingt und innerhalb eines 28-Tage-Versuchs auf etwa 20 % des Ausgangswertes abfällt. Berichtet wurden Ergebnisse eines Prüflabors zur VOC-Emission von Prüfmustern, die von Herstellern eingesandt worden waren. Richtwertüberschreitungen hinsichtlich FA wurden nicht beobachtet (249 untersuchte Proben). Somit spielt bei den untersuchten Lederprüfmustern die FA-Emission für die Herstellung spezifikationskonformer Möbelleder nur eine untergeordnete Rolle. Allerdings könnte die hohe Qualität der eingesandten und untersuchten Lederprüfmuster ggf. auch durch eine Positivselektion emissionsarmer Lederqualitäten durch die Hersteller bedingt sein. Damit ist die generelle Übertragbarkeit der Prüfergebnisse auf andere am Markt befindliche Möbellederqualitäten fraglich. Darüber hinaus kann bei Ledersitzmöbeln die FA-Emission aus verwendeten Holzwerkstoffen von Relevanz sein.

Eine Überschreitung des Richtwertes von $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für die Summe der höheren Aldehyde (C6–C9, Hexanal-Nonanal) wurde nur bei einem geringen Anteil der untersuchten Lederqualitäten (in 5 von 253 untersuchten Proben) beobachtet. Berücksichtigt werden sollte, dass diese höheren Aldehyde aus oxidativen Abbauvorgängen von in der Lederhaut enthaltenen, natürlichen Fetten und nicht aus aktiv eingesetzten Prozesschemikalien stammen. Insgesamt deuten die Prüfergebnisse darauf hin, dass eine Absenkung der in den verschiedenen Prüfsiegeln definierten Richtwerte für FA und höhere Aldehyde möglich und sinnvoll wäre.

TOP 3 Chrom VI (Cr(VI))–Gehalte in Lederprodukten und Analytik

Cr(VI)-Gehalte in Lederprodukten – Informationen aus RAPEX und dem Bundesweiten Überwachungsplan

Seit dem 1. Mai 2015 gilt unter REACH die EU-weite Beschränkung von Cr(VI) in Lederzeugnissen, die mit der Haut in Berührung kommen (Verordnung [EU] Nr. 301/2014). Die Nachweisgrenze für Cr(VI) liegt bei $3 \text{ mg}/\text{kg}$ Leder-Trockengewicht. In Deutschland gab es bereits seit 2010 in der Bedarfsgegenständeverordnung ein Verbot von Cr(VI) in Bedarfsgegenständen aus Leder. Dem vorausgegangen waren entsprechende Empfehlungen des BgVV in 1998 und des BfR in 2006 zur Begrenzung des allergieauslösenden Cr(VI). Eine Auswertung der RAPEX-Meldungen zu Cr(VI) in Leder für den Abfragezeitraum von der 1. KW 2008 bis zur 44. KW 2015 ergab 221 Treffer. Etwa 80 % dieser Treffer betraf Schuhbekleidung, und 55 % der 221 Treffer betraf Produkte aus China. Im Rahmen des Bundesweiten Überwachungsplans (BÜp) wurden in 2009 und 2014 Untersuchungen zu Cr(VI) in lederhaltigen Bedarfsgegenständen mit Körperkontakt durchgeführt. Ein Vergleich der Befunde aus 2009 und 2014 ergab insgesamt über alle Produktgruppen eine Abnahme in der relativen Häufigkeit der Beanstandungen sowie eine starke Abnahme der gemessenen Höchstkonzentrationen von Cr(VI). Allerdings werden in den Produktgruppen „Schuhbekleidung“ und „Handschuhe/Fingerlinge“ nach wie vor viel zu hohe Gehalte an Cr(VI) gefunden.

Chrom VI in Bedarfsgegenständen – Analytik und Befunde

Cr(VI)-Gehalte werden in Leder nach dem Prüfverfahren DIN EN ISO 17075:2008-02 bestimmt, das auf einer photometrischen Quantifizierung basiert. Diese Norm wird derzeit überarbeitet. Neben dem photometrischen Prüfverfahren ist als alternative Quantifizierungs-

methode die Ionenaustauschchromatographie vorgesehen, die eine niedrigere Nachweisgrenze aufweist. Während Probenvorbereitung, Extraktion und pH-Wertkontrolle identisch bleiben, erfolgt die ionenchromatographische Quantifizierung des Cr(VI)-Gehaltes direkt aus der Extraktionslösung, d. h. der zusätzliche Entfärbungsschritt mittel Festphasenextraktion sowie die Farbreaktion für die photometrische Bestimmung entfallen. Die Eigenabsorption von Cr(VI) sowie die charakteristische Retentionszeit ermöglichen eine schnelle, selektive und interferenzfreie Bestimmung. Dieses Verfahren eignet sich deshalb auch für gefärbte Leder-Extrakte; die Messdaten zeigen eine gute Übereinstimmung zu den photometrischen Daten.

Die Messunsicherheit des Gesamtverfahrens wird durch den Extraktionsschritt vorgegeben. Messwerte unter 3 mg/kg sind nicht aussagekräftig, dies gilt unabhängig vom Quantifizierungsverfahren. Eine Herausforderung bei der Cr(VI)-Bestimmung in Leder besteht in der großen Spanne an abweichenden Untersuchungsergebnissen. Gründe hierfür liegen u. a. in dem Reduktionspotential mancher Leder, in der unterschiedlichen Probenvorbereitung (Schneiden vs. Mahlen), in der fehlenden Wiederfindungsprüfung und der Entstehung von Cr(VI) unter ungünstigen Lager- und Transportbedingungen („Aging“).

Ein kürzlich publizierter Cr(VI)-Schnelltest (Bregnbak et al., 2015, Contact Dermatitis 73, 129–130), der durch Reibung eines Diphenylcarbazon-geprägten Wattestäbchens an Cr(VI)-haltiger Lederware zu einem Farbumschlag führt, kann als Screeningmethode dienen, weist jedoch einige Unzulänglichkeiten auf. Diese hängen damit zusammen, dass der Reibetest nur oberflächlich ausgeführt wird. Durch ungleichmäßige Verteilung von Cr(VI) in verschiedenen Hautschichten sowie bei zugerichtetem, beschichtetem oder gefärbtem Leder kann es zu falsch-positiven und falsch-negativen Messergebnissen kommen; darüber hinaus wird bei dieser Testung das Proben-Material angegriffen.

Um die Veränderung des Cr(VI)-Gehaltes unter Lagerbedingungen zu simulieren, können Alterungsversuche (24 h, 80 °C, 5 % rel. Feuchte) durchgeführt werden. Vergleichende Untersuchungen nach DIN EN ISO 17075:2008-02 zu den Cr(VI)-Gehalten inklusive den Gehalten nach Alterungsversuchen ergaben keine signifikanten Beanstandungen. Von 9209 getesteten Proben (2014) lagen 4 % über dem Grenzwert von 3 mg/kg und 1 % wies Cr(VI)-Gehalte über 10 mg/kg auf. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in den Vorjahren (2012, 2013) festgestellt. Alterungsstudien, die 2014 mit 8706 Proben durchgeführt wurden, ergaben geringfügig höhere Zahlen; 6 % der Proben überschritten den Grenzwert von 3 mg/kg; bei 2 % der Proben wurden Gehalte über 10 mg/kg bestimmt. Ähnliche Befunde wurden auch in den Vorjahren (2012, 2013) festgestellt.

TOP 4 Freisetzung nicht-regulierter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen

Identifizierung toxikologisch problematischer aromatischer Amine, die aus Azofarbstoffen in Bekleidungstextilien gespalten werden können und die nicht in Anlage 8 der REACH-Verordnung gelistet sind

In Textilien werden Azofarbstoffe eingesetzt, die nach enzymatischer Spaltung durch Hautbakterien oder nach Hautabsorption und Metabolisierung im menschlichen Körper aromatische Amine freisetzen. Nach Artikel 67 in Verbindung mit Anhang XVII Nummer 43 der REACH-Verordnung dürfen Azofarbstoffe, die durch reduktive Spaltung einer oder mehrerer Azogruppen eines oder mehrere der in Anlage 8 aufgeführten aromatischen Amine in nachweisbaren Konzentrationen freisetzen können, nicht in Textil- und Ledererzeugnissen, die mit der menschlichen Haut oder der Mundhöhle direkt und längere Zeit in Berührung kom-

men, verwendet werden. Auf Veranlassung des Schweizer Bundesamts für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (BLV) wurde auf Basis öffentlich zugänglicher Angaben und Daten eine Datenbank zu Textilfarbstoffen erstellt. Hauptkriterium für die Aufnahme in das Inventar war das Vorhandensein einer CAS-Nr. und/oder eines Eintrags im Colour Index (C.I.). In der Textilfarbstoff-Datenbank sind 1980 Farbstoffe gelistet, 896 davon sind Azofarbstoffe. 426 (46 %) von diesen spalten ein oder mehrere der im Anlage 8 der REACH-Verordnung gelisteten 22 krebserzeugenden aromatischen Amine ab. Weitere 470 Azofarbstoffe (52 %) können in aromatische Amine gespalten werden, die nicht in Anlage 8 der REACH-Verordnung gelistet sind. Eine Suche nach toxikologisch relevanten Informationen zu diesen nicht-regulierten aromatischen Aminen ergab, dass für einen Großteil der Stoffe nur unzureichende Toxizitätsdaten existieren oder Daten ganz fehlen. Nach Ausschluss von Verbindungen mit 2 oder mehr Sulfonat-Gruppen sowie solchen ohne CAS-Nr. und ohne toxikologische Informationen blieben 62 Kandidaten übrig. Nach Priorisierung anhand des kanzerogenen und/oder genotoxischen Potentials sowie des Sensibilisierungspotentials mittels Expert Judgement blieben noch 23 aromatische Amine übrig. Zusätzlich wurden noch weitere 6 Substanzen in ein Textilscreening einbezogen. Allerdings stand von diesen insgesamt 29 nicht-regulierten aromatischen Aminen nur für 22 eine analytische Methode zur Verfügung, und diese wurden im Rahmen einer in 2013 im Kanton Bern durchgeführten Messkampagne in Bekleidungstextilien untersucht. Eine Analyse von 153 Textilproben ergab, dass in 17 % der beprobten Textilien 8 dieser aromatischen Amine nachgewiesen werden konnten. Die Maximalkonzentrationen reichten von 622 mg/kg (Sulfanilsäure), 588 mg/kg (Anilin), 496 mg/kg (2,4-Diaminobenzolsulfonsäure), 249 mg/kg (1,4-Phenylendiamin), 134 mg/kg (4-Ethoxyanilin), 54 mg/kg (2,2'-Dimethylbenzidin) und 22 mg/kg (4-Aminophenol) bis zu Spurenanteilen (p-Toluidin). Am häufigsten in den Textilproben nachgewiesen wurden Sulfanilsäure (15×), Anilin (9×) und 1,4-Phenylendiamin (8×). In 9 % (14 Textilien) der beprobten Textilien konnte ein aromatisches Amin oder mehrere aromatische Amine in Konzentrationen oberhalb von 30 mg/kg nachgewiesen werden. In 8 % (12 Textilien) der Proben waren Gehalte zwischen 5 und 30 mg/kg quantifizierbar. Die Resultate dieser Studie wurden kürzlich veröffentlicht (Brüschweiler et al., 2014, Regul Toxicol Pharmacol 69, 263–272). Diese Untersuchungen verdeutlichen, dass die Beurteilung des Gefahrenpotentials von Azofarbstoffen und die daraus resultierende Risikobewertung auch die bisher nicht-regulierten aromatischen Amine umfassen müssen. REACH sowie nationale Gesetzgebungen decken nicht systematisch die notwendigen Prüfungen der gesundheitlichen Risiken von aromatischen Aminen als potentielle Spaltprodukte von Azofarbstoffen in Bekleidungstextilien ab. Der Ausschuss weist die BeKo darauf hin, dass hier ein Regelungsbedarf besteht. ETAD (Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigment Manufacturers), TEGEWA (Verband der Hersteller von Textil-, Papier-, Leder- und Pelzhilfs- und -farbmitteln, Tensiden, Komplexbildnern, antimikrobiellen Mitteln, polymeren Flockungsmitteln, kosmetischen Rohstoffen und pharmazeutischen Hilfsstoffen oder verwandten Produkten) und BLV (Schweizer Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen) haben einen 11-Punkte-Plan erarbeitet, der das Ziel hat, potentiell genotoxische, nicht-regulierte aromatische Amine zu identifizieren, zu priorisieren und mittels Ames-Test zu prüfen. In der Zwischenzeit hat das BLV die Prüfung einer Reihe prioritärer aromatischer Amine im Ames-Test gestartet.

TOP 5 Dispersionsblau 35

Dispersionsblau 35 – Analytische und toxikologische Gesichtspunkte

Bei dem Farbstoff Disperse Blue 35 (DB35, CAS-Nr. 12222-75-2) handelt es sich um einen Anthrachinonfarbstoff, der schwer wasserlöslich ist und zur Färbung hydrophober Fasern wie

Nylon, Polyester und Acryl eingesetzt wird. DB 35 ist ein Sensibilisierer und sollte in Bekleidungstextilien nicht mehr eingesetzt werden. Laut OEKO-TEX® Standard 100 sollte DB 35 eine Konzentration von 50 mg/kg in Textilien nicht überschreiten. DB 35 ist ein Gemisch aus unterschiedlich methylierten 1,8-Diamino-4,5-dihydroxyanthraquinonen. Sowohl die monomethylierte (CAS-Nr. 56524-77-7) als auch die dimethylierte Verbindung (CAS-Nr. 56524-76-6) können eine Kontaktallergie verursachen.

2009 wurde eine Laborvergleichsuntersuchung von Dispersionsfarbstoffen in Textilien durchgeführt, an der 59 Laboratorien aus 14 verschiedenen Ländern teilnahmen. Unter anderem sollte der Dispersionsfarbstoff DB 35 bestimmt werden. Eine Ursache für den Nicht-Nachweis (etwa 50 % der Labore) und die zum Teil gravierend unterschiedlichen Messergebnisse liegt darin begründet, dass es sich bei DB 35 um ein Gemisch aus unterschiedlich hoch methylierten Varianten handelt, für das die geeigneten Standards fehlen. Während es sich bei der CAS-Nr. 12222-75-2 wahrscheinlich um das technische Gemisch handelt, finden sich unter den CAS-Nummern 128-94-9, 56524-77-7 und 56524-76-6 die nicht-methylierte, monomethylierte sowie die dimethylierte Form. Da diese spezifischen Farbstoffe kommerziell nicht erhältlich sind, ist die Bestimmung von DB 35 eine analytische Herausforderung.

TOP 6 BfR-Modell zur dermalen Expositionsschätzung sowie Messwerte zur tatsächlichen dermalen Exposition gegenüber Chemikalienrückständen bei Bekleidung

Dermale Exposition gegenüber Chemikalien aus Bekleidung – Lösungsansätze der Arbeitsgruppe Textilien am damaligen Bundesgesundheitsamt (BGA)

Ein essentieller Bestandteil jeder Risikobewertung ist die Expositionsschätzung. Mit Hilfe des BfR-Modells zur Expositionsschätzung kann die innere Körperdosis für eine Exposition gegenüber Chemikalien aus Textilien berechnet werden. Die Migrationsrate der Chemikalie und ihre dermale Absorption sind dabei wichtige Modellparameter. In der Praxis müssen jedoch aus Mangel an experimentellen Daten für diese beiden Parameter entsprechende Annahmen gemacht werden. Sofern keine Messdaten vorliegen, empfiehlt das BfR für Farbstoffe eine Migrationsrate von 0,5 % sowie eine Penetrationsrate von 1 % (in Schwitzzonen 2 %) als Default-Werte unter worst case -Bedingungen. Für hydrophile und hydrophobe Textilhilfsmittel werden Migrationsraten von 2,0 % bzw. 0,1 % angenommen sowie entsprechende Penetrationsraten von 5 % bzw. 50 %. Die Penetrationsraten gelten für Stoffe mit einem Molekulargewicht von < 700 Da und einem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten von –1 bis 6. Die Migrationsrate für Farbstoffe gilt nur für nach dem Stand der Technik gefärbte Textilien. Grundlage für die abgeleiteten Default-Werte für die Migrationsraten sind Daten aus Untersuchungen der ETAD und des Deutschen Wollforschungsinstituts (DWI) in Aachen.

Belastbare Informationen (Messwerte) zur tatsächlichen dermalen Exposition gegenüber Chemikalienrückständen bei Bekleidung

Weltweit gibt es verschiedene Initiativen zur Reduzierung der Verbraucherexposition gegenüber Chemikalien aus Textilien, die von Interessengruppen ins Leben gerufen wurden, die an der Wertschöpfung von Textilien beteiligt sind. Die ZDHC-Initiative („Zero Discharge of Hazardous Chemicals“) ist ein Programm, das zum Ziel hat, den Einsatz von gesundheitlich bedenklichen Chemikalien zu verhindern und zwar schon an der Stelle des Rohstoffeinkaufs bzw. bei der Textilverarbeitung. Ein Bestandteil dieses Programms ist die „Manufacturing Restricted Substances List“ (MRSL), die Chemikalien auflistet, die bei der Textilherstellung

bzw. -weiterverarbeitung nicht verwendet werden dürfen. Eine weitere Initiative ist z. B. GreenScreen for Safer Chemicals, ein methodischer Ansatz, der eine alternative Gefahrenbewertung im Vergleich zu den gesetzlichen Regelungen von Chemikalien erlaubt oder auch die ‚Restricted Substances Lists‘ (RSL). Diese Listen enthalten Informationen über Einschränkungen zu krebserregenden, erbgutverändernden und biologisch nicht abbaubaren Substanzen und Chemikalien in Textilien, Kleidung und Schuhwerk. Neben diesen freiwilligen Initiativen gibt es gesetzliche Regelungen, die den Einsatz von gesundheitlich bedenklichen Substanzen in Textilien einschränken.

Bei der Festlegung bzw. Ermittlung von Grenzwerten wird u. a. die Nachweisgrenze zugrunde gelegt oder sie werden aus Modellen abgeleitet. Die Modellierung der unterschiedlichen Expositionswege (dermal und oral) basiert dabei auf den Technischen Leitlinien der Europäischen Kommission (TGD). Ein wesentlicher Faktor des BfR-Modells zur Expositionsschätzung ist die Migrationsrate, für die bei fehlenden experimentellen Daten Standardannahmen zugrunde gelegt werden. Modellierungen und Beispielrechnungen haben gezeigt, dass in Schwitzzonen der vom BfR angenommene Wert von 2 % die Realität nur unzureichend widerspiegelt. In Abhängigkeit von den hydrophoben Eigenschaften einer Substanz und dem Schweißmanagement einer Person kann dieser Wert zwischen 1,0- 5,0 % betragen. Ein zweiter Faktor ist die Hautpenetrationsrate, die vom Molekulargewicht und dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten beeinflusst wird. Messwerte zur tatsächlichen dermalen Exposition sind daher wichtig, da Default-Werte bei der Modellierung zu ungenauen und realitätsfernen Abschätzungen führen können. Allerdings stellt die Erhebung geeigneter Messdaten eine Herausforderung dar, bei der im Vorfeld eine Reihe von Fragen zu klären sind. Diese betreffen u. a. die Auswahl geeigneter Leitsubstanzen, die Berücksichtigung von Matrix- und Carriereffekten, die Auswahl verschiedener Materialtypen sowie die Art der Substanzauftragung.

TOP 7 Verschiedenes

Öffentliche Kommentierung der möglichen Beschränkung von CMR1A/B-Stoffen in Textilerzeugnissen nach Artikel 68(2) der REACH-Verordnung

Die Europäische Kommission hat am 22. Oktober 2015 eine öffentliche Konsultation zu einer möglichen Beschränkung von CMR1A/B-Stoffen in Textilerzeugnissen nach Artikel 68(2) der REACH-Verordnung gestartet. Artikel 68(2) regelt ein beschleunigtes Beschränkungsverfahren, wobei Textilien als Produktgruppe als ein erster Testfall betrachtet werden. Auf der vorläufigen Liste der CMR-Stoffe, die in Textilien und Bekleidung vorkommen können, finden sich eingestufte Farbstoffe und kanzerogene Amine, andere Substanzen sowie Mineralöl- und Kohleprodukte.