

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

Protokoll vom 8. November 2017

Im Zusammenhang mit der 19. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände (BeKo) hat die Kommission den Ausschuss „Textilien und Leder“ zu seiner nunmehr 5. 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 8. November 2017 in Berlin sind die Toxikologie aromatischer Amine aus Azofarbstoffen, aromatische Amine in Textilien, die Exposition gegenüber (Azo)Farbstoffen aus Textilien, CMR-Stoffe in Textilien, die Emission von Aldehyden aus Leder, Konservierungsmittel in Leder sowie Chrom(VI) in Leder.

Toxikologie aromatischer Amine aus Azofarbstoffen

Mutagene aromatische Amine als Spaltprodukte von Textil-Azofarbstoffen

Auf seiner vorangegangenen Sitzung [1] beschäftigte sich der Ausschuss „Textilien und Leder“ mit aromatischen Aminen, die durch reduktive Spaltung aus Azofarbstoffen in Textilien freigesetzt werden können und die nicht in Anlage 8 der REACH-Verordnung (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, Verordnung (EG) Nr. 1907/2006) gelistet sind. Azofarbstoffe, die keines der in Anlage 8 aufgeführten kanzerogenen aromatischen Amine freisetzen, unterliegen nicht der Beschränkung nach Artikel 67 in Verbindung mit Anhang XVII Nummer 43 der REACH-Verordnung. Die Recherche in einer Textilfarbstoff-Datenbank ergab 470 Azofarbstoffe, die nicht unter diese REACH-Beschränkung fallen. Anhand der chemischen Struktur dieser Azofarbstoffe konnten 397 aromatische Amine als potentielle Spaltprodukte identifiziert werden. Auf der jetzigen Sitzung werden die Ergebnisse einer aktuellen Studie [2] zum mutagenen Potential dieser aromatischen Amine vorgestellt.

Ausgangspunkt für diese Studie war das klassische Modell der Mutagenität von primären aromatischen Aminen: Demnach führt deren Metabolisierung zu einem kurzlebigen Zwischenprodukt, dem hochreaktiven elektrophilen Nitreniumion, das mit der DNA reagieren und kovalent gebundene Addukte bilden kann. Die Stabilität des Nitreniumions wird dabei als der wichtigste Einflussfaktor für die Mutagenität eines aromatischenamins im bakteriellen Rückmutationstest (Ames-Test) angesehen. Diesen Zusammenhang hat man sich für ein Vorhersagemodell zu Nutze gemacht, bei dem mit Hilfe quantenmechanischer Ansätze die relative Stabilität der Nitreniumionen für die 397 aromatischen Amine berechnet wurde. Anhand dieser Berechnungen wurden die aromatischen Amine in mehrere Gruppen eingeteilt, u.a. als potentielle Mutagene und als Nicht-Mutagene.

Die Vorhersagen zum mutagenen Potential wurden für 23 Kandidaten im Ames-Test mit den Bakterienstämmen TA98 und TA100 überprüft. Mit TA98 lassen sich Frameshift-Mutationen

[1] 2015. Protokoll zur 4. Sitzung des Ausschusses „Textilien und Leder“ der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände. <https://www.bfr.bund.de/cm/343/4-sitzung-des-ausschusses-textilien-und-leder-der-bfr-kommission-bedarfsgegenstaende.pdf>

[2] Brüscheiler, B. J. and C. Merlot, 2017. Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 88: 214-226.

nachweisen, während TA100 Basenpaarsubstitutionen anzeigt. Von den 18 als potentiell mutagen vorhergesagten aromatischen Aminen erwiesen sich nur vier im Ames-Test als mutagen. Die fünf als negativ klassifizierten Kandidaten waren im Ames-Test negativ. Die experimentelle Überprüfung zeigte, dass das Vorhersagemodell eine hohe Zahl von falsch-positiven Entscheidungen generiert. Die Berechnungen zur Stabilität des Nitreniumions müssen daher entweder verfeinert werden oder es müssen weitere Modellparameter herangezogen werden, um die Anzahl der falsch-positiven Vorhersagen zu minimieren.

Zusätzlich zu den vier im Ames-Test als positiv bestätigten Kandidaten wurden über Datenbankrecherchen 36 weitere aromatische Amine identifiziert, die in Ames-Tests und/oder in anderen *In-vitro*-Genotoxizitätstests positive Ergebnisse lieferten. Diese insgesamt 40 aromatischen Amine sind potentielle Spaltprodukte von ca. 180 Azofarbstoffen (= 38 % der 470 inventarisierten Textil-Azofarbstoffe), die nicht unter die REACH-Beschränkung fallen. Spaltprodukte mit der höchsten Anzahl betroffener Azofarbstoffe waren *p*-Nitroanilin, Anilin, 2-Chloro-4-nitroanilin, *p*-Phenylendiamin und 1,4-Napthylendiamin.

Als Fazit dieser Studie wurde festgestellt, dass die bisher existierenden Modelle zur Vorhersage des mutagenen Potentials von aromatischen Aminen nicht hinreichend gut sind und weiterhin einer experimentellen Abklärung bedürfen. Es ist also eine Verbesserung der *In-silico*-Modelle zur Vorhersage der Mutagenität von aromatischen Aminen notwendig.

Da die bisher existierende Textilfarbstoff-Datenbank acht Jahre alt ist, wird die Erstellung eines offiziellen Inventars der auf dem Europäischen Markt vorkommenden Textil-Azofarbstoffe, inklusive eines Inventars der aus diesen Farbstoffen durch reduktive Spaltung freisetzbaren aromatischen Amine, angestrebt. Weiterhin wird empfohlen, die aus den Textil-Azofarbstoffen freisetzbaren aromatischen Amine im Ames-Test auf ihre Mutagenität zu prüfen. Es wird empfohlen, dass die Industrie ein Arbeitsprogramm etabliert und für jeden Azofarbstoff und dessen Spaltprodukte aufzeigt, dass durch das Tragen von entsprechend gefärbten Bekleidungstextilien kein gesundheitliches Risiko für Verbraucherinnen und Verbraucher ausgeht.

In dem nachfolgenden Beitrag wird eine Entscheidungsmatrix für die Bewertung der Azofarbstoffe vorgestellt. Ausgehend von einer Betrachtung aller vorhandenen Toxizitätsdaten sowohl für die Azofarbstoffe als auch für die aromatischen Amine soll geprüft werden, ob und gegebenenfalls welche Daten für eine Risikobewertung der Azofarbstoffe fehlen. Diese Datenlücken sollen soweit wie möglich geschlossen werden, wobei der Fokus auf den marktrelevanten Farbstoffen liegen soll. Des Weiteren wird festgestellt, dass allein anhand eines negativen Ames-Tests nicht auf die Unbedenklichkeit eines Stoffes geschlossen werden kann, sondern dass zusätzliche *In-vitro*-Tests an Säugetierzellen zur Abklärung eines möglichen mutagenen Potentials nötig sind.

In der Diskussion wird vorgeschlagen, für die Erstellung eines offiziellen Inventars der Textil-Azofarbstoffe die REACH-Registrierungsfrist (31.05.2018) für Stoffe im kleinsten Mengenband (1–100 Tonnen pro Jahr) abzuwarten. Über die Registrierungsinformationen lässt sich herausfinden, welche Textilfarbstoffe in der EU produziert, vermarktet bzw. verwendet werden. Da aber ein Großteil der Textilproduktion außerhalb der EU stattfindet, und die in importierten Erzeugnissen verwendeten Chemikalien nicht der REACH-Registrierung unterliegen, kommt die Frage auf, inwieweit die in importierten Textilerzeugnissen eingesetzten Azofarbstoffe über das Inventar erfasst werden. Die Experten gehen davon aus, dass ein Hersteller, der große Mengen eines Farbstoffes außerhalb der EU verkauft, diesen auch in der EU vertreiben möchte, also unter REACH registrieren wird. Abschließend wird von Überwachungsseite auf eine in der Schweiz geplante Messkampagne hingewiesen, in der 150 Proben von

am Markt erhältlichen Bekleidungstextilien auf das Vorkommen von 70 aromatischen Aminen aus Azofarbstoffen getestet werden sollen.

Aromatische Amine in Textilien

Aktuelle Daten aus der Überwachung zu aromatischen Aminen aus Azofarbstoffen

Von einem Untersuchungsamt werden aktuelle Daten zu aromatischen Aminen aus Azofarbstoffen in Textil- und Lederbekleidung vorgestellt. Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen der amtlichen Überwachung im Jahr 2016 sowie im Rahmen des Monitorings 2017. Im Fokus standen die in Anlage 8 der REACH-VO gelisteten 22 aromatischen Amine sowie 13 weitere, toxikologisch bedeutsame aromatische Amine. Die einschlägigen Prüfmethode zur Bestimmung aromatischer Amine nach reduktiver Spaltung aus Azofarbstoffen werden kurz vorgestellt.

Schwierigkeiten bei der Analytik gibt es bei einigen aromatischen Aminen, die nicht direkt nachweisbar sind, da sie Nitro- bzw. Azogruppen enthalten, die unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen bei 70 °C (Prüfmethode: EN 14362-1 bzw. EN 17234-1) zu Aminogruppen reduziert werden. Dies betrifft *o*-Aminoazotoluol, 5-Nitro-*o*-toluidin und 4-Aminoazobenzol, die in Anlage 8 der REACH-VO gelistet sind. Die ersten beiden Substanzen werden indirekt über die entsprechenden Reduktionsprodukte, die auch in Anlage 8 der REACH-VO gelistet sind, bestimmt. Der direkte Nachweis von 4-Aminoazobenzol erfolgt nach reduktiver Spaltung der Azofarbstoffe bei 40 °C gemäß EN 14362-3 bzw. EN 17234-2. Von den ins Monitoring-Handbuch 2017 zusätzlich aufgenommenen aromatischen Aminen sind die Folgenden von der Nitroreduktion betroffen und damit nicht direkt nachweisbar: 2-Amino-4-nitrophenol, 4-Nitroanilin, 4-Nitro-1,3-phenylendiamin und 2-Methoxy-4-nitroanilin.

Berichtet wird über die Validierung einer HPLC-DAD-Methode, die auch für das Monitoring 2017 eingesetzt wurde. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,75 mg pro kg Textil. Die Messunsicherheit ist stark analytabhängig und liegt zwischen 10–25 %. Die von der EN 14362-1 vorgegebenen, analytabhängigen Wiederfindungsraten werden weitestgehend erreicht mit Ausnahme des sehr instabilen 2,4-Diaminoanisol (Wiederfindungsrate: 10 %). Auch 1,4- und 1,3-Phenylendiamin erweisen sich als sehr instabil und führen auch zu solch niedrigen Wiederfindungsraten.

Über 100 Proben von Bedarfsgegenständen aus Textilien und Leder wurden untersucht. In drei beanstandeten Proben wurden der Farbstoff Disperse Yellow 23 sowie dessen charakteristische Spaltprodukte 4-Aminoazobenzol, Anilin und 1,4-Phenylendiamin nachgewiesen. Zwei weitere beanstandete Proben enthielten Benzidin und 4-Chloranilin. Von den 13 untersuchten, nicht-gelisteten aromatischen Aminen wurden nur Anilin, 1,4-Phenylendiamin und 4-Nitroanilin mit Gehalten > 30 mg/kg in einigen wenigen nicht beanstandeten Proben gefunden. Dabei ist der Nachweis von 4-Nitroanilin, das unter den Analysenbedingungen normalerweise zu 1,4-Phenylendiamin reduziert wird, vermutlich auf Matrixeffekte bei den beiden Lederproben zurückzuführen.

Anilin in Textilien

In diesem Beitrag geht es um die Ursachen für das mögliche Vorkommen von freiem Anilin in blau gefärbten Jeans. Eine mögliche Ursache kann eine Verunreinigung des synthetisch hergestellten Indigo-Farbstoffs sein. Bei der Synthese von Indigo mit Hilfe des Heumann-Pfleger-Verfahrens wird Anilin als Ausgangsstoff eingesetzt. Reste aus der Synthese könnten für die Verunreinigung des Indigos verantwortlich sein. Im Allgemeinen ist freies Anilin in

Textilien mobil und lässt sich gut aus dem Textil waschen. Die bisher gefundenen Mengen an freiem Anilin in Textilien werden nicht als gesundheitliches Risiko angesehen. Für gefärbte Textilien im Allgemeinen zeigen die Erfahrungen, dass Anilin nur nach reduktiver Spaltung bestimmter Azofarbstoffe freigesetzt wird.

Methyldianilin in Körperkontaktmaterialien

Im Rahmen der amtlichen Überwachung wurde in einer Textilprobe 4,4'-Methyldianilin (MDA) gefunden, das nicht aus der reduktiven Spaltung eines Azofarbstoffs stammte. MDA gehört mit zu den 22 kanzerogenen aromatischen Aminen, die in Anlage 8 der REACH-VO gelistet sind; für Azofarbstoffe, die durch reduktive Spaltung eines oder mehrere dieser gelisteten Amine freisetzen, besteht gemäß Eintrag 43 Anhang XVII REACH-VO ein Verwendungsverbot. Freies MDA wäre demnach formal nicht zu beanstanden. In dem Beitrag geht es darum, wie das gesundheitliche Risiko für eine dermale Exposition gegenüber MDA aus Körperkontaktmaterialien für Gehalte von 30–150 mg pro kg Textil zu bewerten ist.

MDA dient v. a. der Synthese von 4,4'-Methyldianilin-diisocyanat (MDI), das zur Herstellung von Polyurethanen verwendet wird. Polyurethane werden u. a. zur Herstellung von Schaumstoffen, Chemiefasern (z.B. Elastan) sowie zur Beschichtung von Textilien und Leder eingesetzt. Eine mögliche Quelle für MDA könnte die thermische Zersetzung von MDI-basierten Polyurethanen sein, wie sie beispielsweise bei der Laminierung von Polyurethanschäumen auftreten kann.

MDA ist als genotoxisches Kanzerogen anzusehen. Hauptzielorgane der kanzerogenen Wirkung bei Ratten und Mäusen sind die Leber und die Schilddrüse. Aus einer Rattenstudie wurde als toxikologischer Bezugswert ein HT25-Wert von 2,25 mg/kg Körpergewicht und Tag abgeleitet, der die chronische tägliche Dosis für ein zusätzliches Lebenszeitkrebsrisiko von 25 % für den Menschen beschreibt. Für die Berechnung der systemischen Expositionsdosis wird das BfR-Modell mit empfohlenen Standardwerten und einer dermalen Absorptionsrate von 20 % verwendet. Abhängig von der Höhe der Exposition ergeben sich zusätzliche Lebenszeitrisiken von $0,4 \times 10^{-6}$ (30 mg/kg) bis $2,2 \times 10^{-6}$ (150 mg/kg). Zusätzliche Lebenszeitrisiken kleiner als 10^{-6} werden als tolerabel angesehen. Damit lagen für MDA-Gehalte von 150 mg pro kg Textil die hypothetischen Risiken über dieser Grenze. Unsicherheiten in der Expositionsschätzung bestehen v.a. hinsichtlich der Freisetzung von MDA aus Textilien.

Exposition gegenüber (Azo)Farbstoffen aus Textilien

Freisetzung von Farbstoffen aus Textilien, reduktive Spaltung von Azofarbstoffen auf und in der Haut sowie dermale Absorption von Farbstoffen und aromatischen Aminen

In Textilien wird eine Vielzahl von Farb- und Hilfsmitteln eingesetzt, die theoretisch aus dem Textil freigesetzt und über die Haut aufgenommen werden können. Bei den Azofarbstoffen, die einen erheblichen Teil der Textilfarbstoffe ausmachen, kommt zusätzlich eine Spaltung durch Hautbakterien in aromatische Amine oder eine Metabolisierung im menschlichen Körper hinzu.

Um eine Risikobewertung durchführen zu können, muss eine Expositionsschätzung erfolgen. Das BfR-Modell zur Expositionsschätzung wird verwendet, um die innere Körperdosis für eine Exposition gegenüber Farb- und Hilfsmitteln aus Textilien zu berechnen. In der Praxis sind für viele Farb- und Hilfsmittel jedoch keine experimentellen Daten vorhanden, weshalb

mit Standardwerten für die Migration und Penetration gerechnet wird. Diese Standardwerte wurden anhand mehrerer Studien aus den Jahren 1983 bis 2001 abgeleitet.

Die reduktive Spaltung von Azofarbstoffen durch Hautbakterien sowie die dermale Aufnahme der dabei freigesetzten aromatischen Amine werden im BfR-Modell bisher nicht berücksichtigt, da die bisher als karzinogen eingestuft aromatischen Amine aus Azofarbstoffen unter REACH reguliert sind, d. h. nicht in textilen Azofarbstoffen verwendet werden dürfen. Die neuen Erkenntnisse zu vielen bisher unregulierten Azofarbstoffen sowie deren möglicherweise karzinogenen Spaltprodukten legen aber nahe, dass diese Aspekte zukünftig mit berücksichtigt werden sollten. Generell gibt es zur Spaltung von Azofarbstoffen auf der Haut durch das Hautmikrobiom bisher nur wenige Studien, die ein unzureichendes Bild darstellen. Des Weiteren fehlen häufig toxikologische Bezugswerte sowohl für die (Azo)Farbstoffe als auch für die freigesetzten aromatischen Amine.

Das Fehlen von Daten führt, wie schon in der vorangegangenen Sitzung [1] festgestellt wurde, dazu, dass eine Risikobewertung nur anhand einer Vielzahl von Annahmen und somit ggf. mit Unsicherheiten erfolgen kann. Ziel muss es daher sein, in den nächsten Jahren die Datenlücken zur Migration und Penetration von Farbstoffen sowie zur Reduktion von Azofarbstoffen durch Hautbakterien unter Anwendung von standardisierten Methoden zu schließen.

Karzinogene, mutagene oder reproduktionstoxische (CMR-)Stoffe in Textilien

Update zur geplanten Restriktion von CMR 1A/1B-Stoffen in Textilien

Berichtet wird über den aktuellen Stand der geplanten Beschränkung von CMR 1A/1B-Stoffen in Textilerzeugnissen in einem vereinfachten Verfahren nach Artikel 68 (2) von REACH. Textilien und Bekleidung wurden 2015 als erster Testfall ausgewählt, nachdem man zwei Jahre zuvor erste Erfahrungen mit der Anwendung dieses *Fast Track*-Verfahrens zur Beschränkung von acht als krebserregend eingestuften polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) in Erzeugnissen aus Kunststoff oder Gummi gemacht hatte (siehe Verordnung (EU) Nr. 1272/2013).

Eine Liste mit 286 CMR-Stoffen, die in Textilien und Bekleidungen enthalten sein könnten, wurde 2015 veröffentlicht. Danach folgten eine öffentliche Anhörung zum Beschränkungs-vorschlag (bis März 2016), ein Fachworkshop zu spezifischen Aspekten der Beschränkung (Februar 2017) und eine CARACAL-Sitzung (März 2017), auf der ein Beschränkungsentwurf für Ende 2017 angekündigt wurde. Diskutiert wurden bisher u. a., welche Erzeugnisse unter die Beschränkung fallen sollen und welche davon ausgenommen sind, des Weiteren die Relevanz der identifizierten CMR-Stoffe für die Textil- und Bekleidungsindustrie sowie die Verfügbarkeit von entsprechenden Prüfverfahren.

Von den ursprünglich 286 CMR-Stoffen sind nach letztem Diskussionsstand 58 Kandidaten mit Relevanz für die Textil- und Bekleidungsindustrie übrig geblieben. Dazu gehören folgende Stoffe/Stoffgruppen: Formaldehyd, Schwermetalle (Cd und Cd-Verbindungen, Cr(VI)-Verbindungen, As-Verbindungen, Pb und Pb-Verbindungen), drei chlorierte aromatische

[1] 2015. Protokoll zur 4. Sitzung des Ausschusses „Textilien und Leder“ der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände. <https://www.bfr.bund.de/cm/343/4-sitzung-des-ausschusses-textilien-und-leder-der-bfr-kommission-bedarfsgegenstaende.pdf>

Kohlenwasserstoffe, fünf Phthalate, drei polare aprotische Lösungsmittel, Benzol und acht PAKs, einige Azofarbstoffe und aromatische Amine sowie Chinolin.

Es gibt noch einige offene Fragen. Für einige CMR-Stoffe (As-, Pb- und Cd-Verbindungen) ist die Relevanz für die Textil- und Bekleidungsindustrie nach Meinung vieler Fachleute nach wie vor nicht gegeben, weder für die hiesige Produktion noch für die importierende Bekleidungsindustrie. Teilweise wird hinterfragt, ob die Analysemethoden ausreichen, um falsch-positive Befunde zu vermeiden. Darüber hinaus sind einige Kandidatenstoffe bereits geregelt, z.B. einige Azofarbstoffe über Eintrag 43 des Anhangs XVII der REACH-VO.

Emission von Aldehyden aus Leder

Emission von Aldehyden aus Leder – Erfahrungen aus der Autoindustrie

Ledermaterialien sind eine von vielen Quellen für die Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, *volatile organic compounds*). Potentiell hohe Emissionen sind insbesondere dort zu erwarten, wo Materialien wie Leder (aber auch Kunststoffe) hohen Temperaturen ausgesetzt sind und eine hohe Raumbeladung vorliegt. Ein Beispiel hierfür sind Innenausstattungen von Autos. Beim Parken in der Sonne können Innenraumtemperaturen bis zu 70 °C erreicht werden und zu höheren Immissionen in den Fahrzeuginnenraum führen. Von der Autoindustrie wurden in den vergangenen Jahrzehnten eine Reihe von Prüfmethode zur Emissionsmessung und Verfahren zur Herstellung emissionsarmer Materialien entwickelt. Dies hat zu einer deutlichen Abnahme der Gesamtemission an VOC in den Fahrzeuginnenraum geführt. Informationen zur Prüfmethodik und zu materialspezifischen VOC-Spektren sind auch für den Bereich der verbrauchernahen Produkte von Interesse.

Wichtige Methoden zur Bestimmung der Emissionen aus Einzelmaterialien (z. B. Polsterleder) für den Fahrzeuginnenraum sind jene gemäß den Prüfnormen VDA 277 (statische Headspace mit Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC/FID); z. B. 2 h bei 80 °C oder 5 h bei 120 °C) und VDA 278 (dynamische Headspace mit Thermodesorption und GC/Massenspektrometer (MS); z. B. 0,5 h bei 90 °C sowie 1 h bei 120 °C), der Test auf *Fogging* (Kondensation schwerflüchtiger Bestandteile) sowie die Geruchsprüfung. Die mittels Gaschromatographie gewonnenen Substanzspektren unterscheiden sich je nach Prüfmethode. Während die statische Headspace-Methode eine bessere Darstellung der leichtflüchtigen Substanzen ermöglicht, werden bei der dynamischen Headspace-Methode mit Thermodesorption die schwerflüchtigen Substanzen erfasst. Im Vergleich dazu liefert eine Emissionskammerprüfung (bei Raumtemperatur) desgleichen Materials ein wieder anderes Substanzspektrum, das jedoch sowohl leicht- als auch schwerflüchtige Substanzen umfasst.

Wichtige VOC aus Leder fallen in chemischer Hinsicht in folgende Stoffgruppen: Alkane, Aldehyde, Alkylfurane, Alkylbenzole, Ketone, Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, Glykole und Glykolether. In funktioneller Hinsicht wurden folgende wichtige Quellen identifiziert, aus denen VOC entweder direkt oder indirekt (als Abbau- o. Zersetzungsprodukt) stammen können: Fettungsmittel, Nachgerbstoffe, organische Lösungsmittel, Stabilisatoren, Konservierungsmittel, Hydrophobierungs- und Griffmittel sowie Verunreinigungen. Eine gute Übersicht bietet ein Leitfaden für VOC aus Leder, der von einem Hersteller für Lederchemikalien in Zusammenarbeit mit einem Leder-Forschungsinstitut entwickelt wurde. Dieser Leitfaden stellt ein Hilfsmittel für Gerber und Entwickler dar und enthält Informationen über die Gefahreneinstufung, Emissionsumstände und -quellen, Prüfmethode und die Relevanz für einzelne Herstellungsschritte.

Als Beispiel wird die Emission von Aldehyden aus Leder angeführt. Eine wichtige Quelle für höhere Aldehyde sind Fettungsmittel. So ist bekannt, dass einfach und mehrfach ungesättigt-

te Fettsäuren aus biologischen Lipiden relativ leicht auf oxidativem Wege zu Aldehyden und Furanen abgebaut werden können. Relevante niedere Aldehyde sind Formaldehyd und Acetaldehyd. Relevante Quellen für die Emission von Formaldehyd aus dem Herstellungsprozess wurden mittlerweile erkannt und beseitigt. Für Acetaldehyd gibt es keine charakteristischen Quellen in der Herstellungskette von der Rohhaut bis zum Fertigleder. Die Acetaldehydemission von Leder ist naturgegeben; sie regeneriert sich permanent. Die Gerbverfahren und die Auswahl der Lederhilfsstoffe können jedoch das Niveau der Acetaldehydemission beeinflussen. Während der Nutzung eines Ledererzeugnisses kann sich das Niveau der Acetaldehydemission durch oxidativen Abbau von Lederbestandteilen erhöhen. Im Vergleich zur Acetaldehydemission aus Lebensmitteln wie Obst (hier Orange) ist jedoch die Emission aus Leder vernachlässigbar.

Konservierungsmittel in Leder

Konservierungsmittel in Leder

In der Lederherstellung ist die Verwendung von Bioziden zur Konservierung der feuchten Zwischenstufen wie Blöße oder Wet Blue aufgrund der globalisierten Produktionskette unvermeidlich. Mikroorganismen können aktiv werden, wenn der Wassergehalt über 20 % und der pH-Wert in dem für sie günstigen Bereich liegt. Für Bakterien ist dies der neutrale bis schwach basische Bereich, für Schimmelpilze der schwach saure Bereich. Aufgrund des typischen pH-Profiles im Verlauf des Lederherstellungsprozesses werden Bakterizide in der ersten Hälfte benötigt (und später dann abgebaut), während Fungizide in der zweiten Hälfte nötig sind. Da Letztere stabiler sind, kann man sie später noch im Fertigleder wiederfinden.

Die Verwendung von Konservierungsmitteln wird durch die Biozidprodukte-Verordnung (EU) Nr. 525/2012 geregelt. Sie sieht eine Wirkstoffprüfung auf europäischer Ebene und ein daran anschließendes nationales Produktzulassungsverfahren vor. Biozidprodukte zum Schutz von faserigen oder polymerisierten Materialien wie Leder, Gummi, Papier und Textilerzeugnissen gegen mikrobielle Schädigung fallen unter die Produktart 9 (PT 9). Für PT 9 genehmigt als Konservierungsmittel für die Lederherstellung während des Gerbereiprozesses wurde bisher nur Chlorkresol (Stand 7. November 2017). Weitere Konservierungsmittel für Leder wie z. B. Biphenyl-2-ol, TCMTB und OIT befinden sich noch im Genehmigungsverfahren.

Die Vergabegrundlage für das ein bestimmtes Umweltzeichen enthält beispielsweise für emissionsarme Polstermöbel eine Positivliste für die als Transport- und Lagerschutz von Leder eingesetzten Konservierungsmittel (Chlorkresol, Biphenyl-2-ol, TCMTB und OIT) mit entsprechenden Höchstgehalten im Leder. Darüber hinaus enthält sie eine Negativliste für abzuprüfende, nicht erlaubte Konservierungsmittel (MBT, Chlorphenole, Bromphenole) mit entsprechenden Nachweisgrenzen.

Chrom(VI) in Leder

Chrom(VI) in Bedarfsgegenständen

Um aus einer Tierhaut Leder herzustellen und dieses haltbar zu machen, muss die Haut chemisch behandelt und mechanisch bearbeitet werden. Die Chromgerbung mit Chrom(III)-Salzen ist die wichtigste Gerbart für Leder. Sie verleiht dem Leder eine hohe Festigkeit, gute Dehnbarkeit, hohe Schrumpfungstemperatur und gute Farbechtheit. Die Chromgerbung hat einen Anteil von ca. 80 – 90 % für die Schuhproduktion. Bei guter Herstellungspraxis und guten Produktionsbedingungen ist eine gesundheitliche Gefährdung für Verbraucherinnen und Verbraucher praktisch ausgeschlossen.

Eine Chrom(VI)-Belastung von Leder kann verschiedene Ursachen haben. In der Lederproduktion kann ein direkter Eintrag von Chrom(VI) in die Produkte verursacht werden durch verunreinigte Gerbsalze bzw. recycelte Gerbstoffe, Chrom(VI)-haltige Farbstoffe (gelb, orange, rot) sowie durch verunreinigtes Wasser und verunreinigte Maschinen. Des Weiteren kann sich während der Produktion durch falsche Prozessführung Chrom(VI) aus dem Chrom(III)-Gerbstoff bilden. Wichtige Trigger sind hohe pH-Werte (Fehler beim Neutralisieren), Chemikalien mit oxidativem Potential (z. B. ungesättigte Fettungsmittel), Wärmeeinwirkung sowie längere/starke Lichteinwirkung (z. B. bei der Trocknung) und niedrige Luftfeuchtigkeit. Auch nach der Produktion kann sich bei Lagerung und Transport Chrom(VI) bilden. Wichtige Einflussfaktoren sind Wärme, Licht, Luftfeuchte und chemische Einflüsse. Dass die letztgenannte Ursache relevant sein kann, belegen regelmäßige Beanstandungen von Waren durch die Marktüberwachung bei Produkten, welche im Vorfeld Chrom(VI)-frei waren.

Der Grenzwert für Chrom(VI) liegt bei 3 mg/kg und ist seit 2010 in der Bedarfsgegenständeverordnung sowie seit 2015 in der REACH-Verordnung im Anhang XVII verankert. Er ist bedingt durch die Bestimmungsgrenze des Prüfverfahrens DIN EN ISO 17075. Im Zuge der Überarbeitung dieser Norm wurden eine weitere Analysenmethode sowie die thermische Alterung mit aufgenommen. Die DIN EN ISO 17075-1:2017-05 bezieht sich auf das kolorimetrische Verfahren und die DIN EN ISO 17075-2:2017-05 auf die Ionenchromatographie. Der Entwurf ISO/DIS 17075-3:2017 (E) adressiert die thermische Alterung des Leders für 24 h bei 80 °C. Die Prüfprozedur umfasst die Probenvorbereitung (Schneiden, wahlweise auch Hitzealterung), die Extraktion der Lederprobe, die Kontrolle des pH-Wertes (7,5 – 8,0) sowie die Chrom(VI)-Bestimmung, entweder direkt aus der Extraktionslösung durch Ionenchromatographie oder indirekt nach Festphasen-Aufreinigung mittels Photometer. Die Messunsicherheit des Verfahrens wird durch die Extraktion vorgegeben.

Herausforderungen an die Bestimmung von Chrom(VI) in Leder ergeben sich u. a. durch: unterschiedliche Probenvorbereitung (Mahlen statt Schneiden), exakte Einhaltung der Prüfbedingungen (z. B. pH-Wert, Zeit), geringe Wiederfindungsraten (infolge eines hohen Reduktionspotentials mancher Leder), Mischprobenbildung (bei unterschiedlich belasteten Komponenten), mögliche Unterschiede zwischen verarbeitetem und unverarbeitetem Leder (Klebstoffe, Hitze), Unterschiede in Lederschnittteilen (links/rechts?) sowie Chrom(VI)-Bildung infolge ungünstiger Lager- und Transportbedingungen.

Historische Daten eines Prüf- und Forschungsinstituts zu Chrom(VI)-Befunden in Leder für den Zeitraum von 2008 bis 2016 ergaben eine Grenzwertüberschreitung (> 3 mg/kg) bei durchschnittlich 4,5 % der Fälle ($N = 60238$). Bei durchschnittlich 1,6 % der Proben lag der Chrom(VI)-Gehalt über 10 mg/kg. Daten zu Chrom(VI)-Befunden nach Hitzealterung des Leders ergaben über den genannten Zeitraum eine Abnahme der Häufigkeit der Grenzwertüberschreitung um etwa 10 % auf 5 – 6 % ($N = 57678$).

Aktuelle Daten aus der Überwachung zu Chrom(VI)-Gehalten in Leder

Vorgelegt wurden Daten aus vier Landesuntersuchungsämtern zu Chrom(VI)-Befunden in Lederbekleidung. In dem ersten Untersuchungsamt wurden Kindersandalen und diverse andere Bedarfsgegenstände (v. a. Schuhe und Handschuhe) getestet. Bei den Kindersandalen im Jahr 2015 hielten alle 30 untersuchten Proben den Grenzwert ein. Von den im Jahr 2017 untersuchten 41 Bedarfsgegenständen wurde bei drei Paar Handschuhen, mit Chrom(VI)-Gehalten von 9,3 – 27,7 mg/kg, der Grenzwert überschritten (relative Häufigkeit: 7,3 %).

In dem zweiten Untersuchungsamt wurden 93 Proben (v. a. Schuhe, Arbeitsbekleidung, Gürtel / Hosenträger und Uhrenarmbänder) im Jahr 2015 untersucht. Im Zeitraum 2016/2017 wurden 78 Proben (v. a. Geldbeutel / Mäppchen, Schuhe und Uhrenarmbänder) getestet. Die Beanstandungsrate lag im Jahr 2015 bei 8 % (max. 45 mg/kg in einem Schuh) und im Zeitraum 2016/2017 bei 6 % (max. 51 mg/kg in einem Arbeitshandschuh).

In dem dritten Untersuchungsamt wurden Krabbelschuhe für Kleinkinder im Jahr 2014 getestet und 6 von 18 Proben (33 %) beanstandet. Der Höchstgehalt an Chrom betrug 13,7 mg/kg. Im Jahr 2016 wurden 122 Proben untersucht; die Beanstandungsrate lag bei 7,4 % mit einem maximalen Chrom(VI)-Gehalt von 106 mg/kg in einer Federmappe. Im Jahr 2017 wurden bis Ende August 83 Proben untersucht, wobei 8 Proben (9.6 %) beanstandet wurden. Der maximale Chrom(VI)-Gehalt lag bei 8,1 mg/kg.

Beim vierten Untersuchungsamt wurden 20 Proben im Jahr 2016 und 21 Proben im Jahr 2017 untersucht. Beanstandet wurden eine bzw. drei Proben, wobei es sich hierbei um Handschuhe und Schuhe handelte. Der maximale Chrom(VI)-Gehalt lag bei 28 mg/kg.

Abschließend wurden aus dem Chrom(VI)-Sachstandsbericht die Aspekte der Analytik, Bewertung und Expositionsschätzung vorgestellt. Ein Untersuchungsamt berichtet, dass die fotometrische Methode nach Festphasenextraktion gemäß 82.02-11 (2008/10) als Grundlage für die Gutachtenerstellung verwendet wird. Zur Absicherung der Ergebnisse wird intern die Ionenchromatographie gemäß DIN EN ISO 170715-2 herangezogen. Beide Methoden wurden in einer Laborvergleichsuntersuchung überprüft und erzielten z-Scores von 0,25 bzw. 0,8. Schwierigkeiten bestehen in der Bewertung einer Grenzwertüberschreitung, d. h. konkret in der Frage, ab welcher Chrom(VI)-Konzentration im Leder ein Produkt als gesundheitsschädlich gemäß § 30 (1) LFGB (Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch) zu beurteilen ist. Eine allgemeine Antwort ist nicht möglich, da im Einzelfall eine Expositionsschätzung vorgenommen werden muss. Eine Expositionsschätzung unter Berücksichtigung der nachgewiesenen Konzentration und eines möglichen Übergangs auf den menschlichen Körper wird als Voraussetzung für die Bewertung angesehen. Die Bewertung erfolgt unter Heranziehung toxikologischer Daten. Für eine sachgerechte Bewertung besteht auch zukünftig ein Bedarf an dermatologischen Studien über das Wirkungspotential von Chrom(VI) aus ledergegerbten Bedarfsgegenständen.