

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Science

**Eine Analyse der Gesundheitsgefährdung
durch Bekleidungstextilien
insbesondere durch
Dispersions- und Azofarbstoffe**

Bachelorarbeit
im Studiengang Umwelttechnik

vorgelegt von

Tiedemann, Sara
Matrikelnummer 1896097

Hamburg
am 13. September 2012

Gutachter: Prof. Dr. Constantin Canavas (HAW Hamburg)
Gutachter: Prof. Dr. Walter Leal (HAW Hamburg)

Danksagungen

Hiermit möchte ich allen Danken, die mir bei der Erstellung dieser Bachelorarbeit mit Rat und Tat zur Seite standen. Ganz besonderer Dank geht dabei an Herrn Prof. Dr. Canavas, der meine anfängliche Idee unterstützt hat und mir die Möglichkeit gegeben hat diese Idee weiter zu verfolgen.

Herrn Prof. Dr. Leal danke ich für die anregenden Diskussionen und ganz besonders der Unterstützung meiner Idee.

Frau Dr. Prinz aus dem Department Design der HAW Hamburg, danke ich für die Beantwortung textilchemischer Fragen, die Ideen und die bereitgestellten Informationen. Weiterer Dank geht an meine Familie, die mir das Studium und daher auch diese Arbeit ermöglicht haben, sowie allen, die Unterstützung unterschiedlichster Art geleistet haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Theoretischer und empirischer Hintergrund	2
1.1.1	Gesetzliche Grundlagen	2
1.1.1.1	Europäische Union	2
1.1.1.2	Deutschland	3
1.1.2	Azo- und Dispersionsfarbstoffe	4
1.1.2.1	Azofarbstoffe	6
1.1.2.2	Dispersionsfarbstoffe	8
1.1.3	Textilien in Deutschland	10
1.1.3.1	Herkunft	10
1.1.3.2	Konsumenten	11
1.1.3.3	Verantwortung	11
1.1.3.4	Textile Kette	11
1.2	Fragestellung und Hypothesen	12
2	Methoden	14
2.1	Hintergrund der Analysen	14
2.2	Design der Analyse	15
2.3	Grenzen der Analyse	16
3	Ergebnisse	18
3.1	Freisetzung von Farbstoffen	18
3.1.1	Echtheit	18
3.1.2	Migration	19
3.2	Resorption	22
3.2.1	Funktion und Aufbau der Haut	22
3.2.2	Mikrobielle Hautflora	23
3.2.3	Penetration	24
3.3	Verstoffwechslung der Farbstoffe	26
3.3.1	Metabolismus der Azoverbindungen	26
3.3.2	Spaltung der Azoverbindungen	27
3.3.3	Orte der Verstoffwechslung	29
3.3.4	Metabolismus der Arylamine	31

3.3.5	Cancerogenes Potential der Arylamine	32
3.4	Hautunverträglichkeiten	34
3.4.1	Irritative Textildermatitis	34
3.4.2	Allergische Textildermatitis	36
3.4.2.1	Sensibilisierung	37
3.4.2.2	Auslösephase	38
3.5	Sensibilisierende Farbmittel	39
3.5.1	Dispersionsfarbstoffe	39
3.5.2	Spaltprodukte	42
4	Diskussion	43
4.1	Zusammenfassung	43
4.2	Einordnung und Bewertung	47
5	Schlussfolgerung und Handlungsempfehlungen	49
5.1	Forschung	49
5.2	Handel und Einzelhandel	50
5.3	Gesetzliche Regelungen	51
5.4	Konsument	52
6	Anhang	I

Tabellenverzeichnis

1	Liste der aromatischen Amine aus Anhang I der Richtlinie 76/769/EWG	5
2	Farbstoffklassen nach dem Färbeprozess [Bürgi u. Gnehm, 2009]	7
3	Variablen und Defaultwerte zur Abschätzung der externen Personendosis (nach [Krätke u. Platzek, 2004])	21
4	Variablen und Defaultwerte zur Abschätzung der akuten und mittleren chronische Exposition mit Farbstoffen (nach [Krätke u. Platzek, 2004]) .	25
5	Vergleichende Darstellung von sensibilisierenden Dispersions- und Azo- farbstoffen (nach [Kalcklösch u. Wohlgemut, 2000], [Hatch, 2003], [BfR, 2010])	40

Abbildungsverzeichnis

1	Azo- und Antrachinonverbindung	4
2	Chemische Struktur von Disperse Blue 106 und 124 [MAK Collection] . .	6
3	Schema der Diazotierung	8
4	Schema der Azokupplung	9
5	Aufbau der Haut [Clauss u. Clauss, 2009]	22
6	Reduktive Spaltung von Disperse Orange 3	27
7	Ortho- und para-Stellung an Azoverbindungen	28
8	Entero-hepatischer Kreislauf	30
9	Wissensstand zur Mutagenität von Farbstoffen (nach [Schneider u. a., 2004])	33
10	Häufige Verteilung von Ekzemen	35
11	Phasenekzem [John u. Wehrmann, 2012]	36
12	p-Phenylendiamin (PPD)	42
13	PPD-Kontaktallergie (<i>BD</i> Berufsdermatose, <i>Gesichts-E</i> Gesichtsekzem, <i>KK</i> Kontaktstoffallergie) [Schnuch u. a., 2012]	43
14	Metabolismusschema der Arylamine am Beispiel Anilin [UBA, 2011a] . .	II
15	Chemische Strukturen der 22 verbotenen Arylamine Teil I	III
16	Chemische Strukturen der 22 verbotenen Arylamine Teil II	IV

Abkürzungsverzeichnis

BedGgstV	Bedarfsgegenständeverordnung
BfR	Bundesinstitut für Risikoforschung
BGFA	Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (2002 ins BfR bzw. BVL integriert)
BÜp	Bundesweiter Überwachungsplan
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
CAS-Nummer	Chemical Abstract Service Nummer
C.I.	Colour Index
CSTEE	Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment
DEK	Deutsche Echtheitskommission
DWI	Deutsches Wollforschungsinstitut
ETAD	Ecological and Toxicological Association of Textile Dyes
GIT	Gastrointestinaltrakt
IFOP	Industrievereinigung Farbstoffe und organische Pigmente
IVDK	Informationsverbund Dermatologischer Kliniken
LFGB	Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch
NAT	N-Acetyltransferase
PPD	p-Phenylendiamin
RAPEX	Rapid Exchange of Information System
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
UBA	Umweltbundesamt

Zusammenfassung

Einleitung: Die meistens Menschen sind 24 Stunden am Tag von Textilien umgeben, ohne deren Inhaltsstoffe zu kennen. Azofarbstoffe ($R_1-N=N-R_2$) sind die am häufigsten eingesetzten Farbmittel der Textilindustrie und können reaktiv in Arylamine gespalten werden. 22 Arylamine mit cancerogenem Potential dürfen nicht in Konzentrationen >30 ppm in Bekleidungstextilien nachgewiesen werden. Dispersionsfarbstoffe werden für das Färben von synthetischen Fasern (z.B.: Polyester, Acetat, Polyamid) genutzt, wobei sich die Farbstoffmoleküle in den Fasern lösen und keine chemische Bindung mit den Fasern eingehen.

Methoden: Für die Analyse wurde in Bibliotheken und Datenbanken nach Literatur recherchiert und diese bezüglich der Gefährdung des Menschen durch Dispersions- und Azofarbstoffen durch das Tragen von Bekleidung ausgewertet. Dazu wird jeder Schritt des Farbstoffs in den Körper bis zur Ausscheidung untersucht.

Ergebnisse: Dispersions- und Azofarbstoffe können sich vom Textil ablösen und in die Haut penetrieren. Dabei ist die Farbstoffkonzentration im Textil ausschlaggebend für die Menge des resorbierten Farbstoffs. Azoverbindungen können durch Biotransformation und Mikroorganismen auf der Haut und im Darm in Arylamine gespalten werden. Die aromatischen Amine besitzen ein cancerogenes Potential, weil sie DNA-Addukte in der Blase bilden. Des Weiteren können Hautunverträglichkeiten durch Textilien ausgelöst werden. 1-2 % der Kontaktallergien sind auf Textilien zurückzuführen. Hautirritationen, die eine Sensibilisierung erleichtern, und die Soforttyp-Allergie sind weitere mögliche Reaktionen der Haut.

Diskussion: Es gibt nur wenige Daten zu den toxikologischen Eigenschaften von Dispersions- und Azofarbstoffen, wodurch eine abschließende Bewertung der Gefährdung nicht möglich ist. Der Kontakt mit sensibilisierenden und cancerogenen Farbstoffen ist jedoch zu vermeiden, da die verursachten Schäden irreversibel sind.

Schlussfolgerung: Die Kennzeichnung der Bekleidungstextilien ist zu verbessern. Es sollten alle Inhaltsstoffe aufgeführt werden, sowie die Herkunft des Textils angegeben werden. Die Datenlage bezüglich der toxikologischen Eigenschaften von Dispersions- und Azofarbstoffen ist zu erweitern, um stark sensibilisierende Dispersionsfarbstoffe zu verbieten und die Liste der verbotenen Arylamine zu ergänzen. Besonders Kinder sind vor der möglichen Gesundheitsgefährdung durch Textilien zu schützen.

1 Einleitung

Die meisten Menschen in den Industrienationen sind ganztägig mit Textilien in Kontakt. Dabei können es Gardinen, Baumaterialien oder die Kleidung sein, die direkt auf der Haut getragen wird. Immer wieder zeigen die Medien die Umweltauswirkungen der Textilproduktion in Ländern, die diesbezüglich keine gesetzlichen Regelungen haben oder diese nicht einhalten. Der größte Teil der Bekleidungstextilien, die in Deutschland erhältlich sind, werden im Ausland produziert und nach Deutschland importiert.

In den Medien wird auf die schlechte Arbeitsbedingungen und die gesundheitlichen Auswirkungen der eingesetzten Chemikalien auf die Arbeiter, überall auf der Welt, hingewiesen. Ihre Wunden und Ausschläge werden gezeigt und die arbeitenden Kinder gefilmt. In Nebensätzen wird vermittelt, dass diese Chemikalien auch auf den Textilien verbleiben können. Selten wird die genaue Wirkung der Chemikalien auf den Endverbraucher thematisiert. Wenn sie thematisiert wird, bezieht sie sich auf bestimmte Substanzen, für die es in seltenen Fällen auch gesetzliche Regelungen gibt, wobei bei formaldehydhaltigen Textilien eine Kennzeichnung des Kleidungsstücks als ausreichend erachtet wird.

Es sind 22 aromatische Amine verboten, die aus Azofarbstoffen gebildet werden können, weil sie ein cancerogenes Potential besitzen können, was medial oft zu einer Verdammung der am häufigsten eingesetzten Farbmittel führt.

Das sensibilisierende Potential von Farbstoffen ist vorhanden. Mit Dispersionsfarbstoffen gefärbte Textilien können bei Allergikern zu einer allergischen Reaktion führen. Der Allergiker hat nur eine Möglichkeit: Kaufen und Testen, ob sich innerhalb von 96 Stunden eine Reaktion am Körper zeigt.

Textilien können eine Vielzahl von Chemikalien enthalten, manche werden noch am Produktionsort wieder ausgewaschen. Farbstoffe sollen so lange wie möglich auf dem Textil verbleiben und dabei nicht an Strahlkraft und Farbtintensität verlieren. Die richtige Technik beim Färben und die richtige Wahl des Farbmittels sind dabei unumgänglich.

Trotzdem kann es vorkommen, dass Kleidungsstücke durch die Behandlung in einer Waschmaschine an Farbe verlieren und die mitgewaschene Wäsche einen neuen Farbton erhält. Wenn schon in der Waschmaschine so viel Farbstoff ausgewaschen werden kann, wie viel Farbstoff gelangt dann auf die Haut und welche Wirkung hat dieser auf die Haut und den Körper?

Textilhändler und Importeure sind für die Ungefährlichkeit der gehandelten Textilien verantwortlich. Immer wieder fallen bestimmte Billigläden auf, die Bekleidung anbieten,

die die Grenzwerte von aromatischen Aminen zum Teil erheblich überschreiten und auch in RAPEX [RAPEX, 2012]¹, dem Schnellwarnsystem für Verbraucher in der EU, gelistet werden.

Azo- und Dispersionsfarbstoffe werden sehr häufig für das Färben von Textilien eingesetzt, weswegen Forschungsbedarf bezüglich der gesundheitsgefährdenden Wirkung auf den Körper besteht. Diese Arbeit analysiert die Gesundheitsgefährdung, die insbesondere durch Dispersions- und Azofarbstoffe in Bekleidungstextilien ausgehen könnte. Es werden Handlungsempfehlungen für verschiedene Zielgruppen gegeben, um die Gefährdung durch Dispersions- und Azofarbstoffe in Textilien reduzieren zu können.

1.1 Theoretischer und empirischer Hintergrund

Es gibt eine Richtlinie bezüglich der Verwendung von Azofarbstoffen in der Europäischen Union, die in Deutschland durch das Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB) in nationales deutsches Recht umgesetzt wird. Textilien dürfen laut Richtlinie 2002/61/EG die Gesundheit der Nutzer nicht schädigen.

Farbstoffe werden nicht mit den chemischen Bezeichnungen gehandelt, sondern erhalten ihren Namen durch das angewandte Färbeverfahren. Azofarbstoffe werden aus aromatischen Aminen in drei Schritten hergestellt und haben strukturell ähnliche Eigenschaften. Etwa 90 % der in Deutschland erhältlichen Bekleidungstextilien werden importiert [UBA, 2011b]. Die Verwendung des Textils und das Kaufverhalten der Deutschen spielt für die Belastung durch Farbstoffe eine entscheidende Rolle.

1.1.1 Gesetzliche Grundlagen

1.1.1.1 Europäische Union Die Europäische Textilkennzeichnungsverordnung Nr. 1007/2011 [1007/2011, 2011]² legt die Bezeichnung von Textilfasern und die Etikettierung der Bekleidungstextilien fest. Textilerzeugnisse dürfen nach Artikel 4 nur auf dem Markt bereitgestellt werden, wenn sie etikettiert bzw. gekennzeichnet sind, wobei nur Bezeichnungen genutzt werden dürfen, die in Anhang I der Verordnung definiert werden.

¹http://ec.europa.eu/consumers/dyna/rapex/create_rapex_search.cfm

²<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:272:0001:0064:DE:PDF>

Firmen dürfen Anträge auf neue Bezeichnungen von Textilfasern stellen, wodurch sie in den Anhang I der Verordnung aufgenommen werden. Dazu muss ein Dossier über die neue Textilfaser erstellt werden, in der auch verfügbare Informationen über mögliche allergische Reaktionen oder andere schädliche Auswirkungen auf den Menschen enthalten sein müssen. Zudem müssen Testergebnisse, die Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit darstellen, in dem Dossier enthalten sein. Die Verordnung der EU ersetzt seit dem 7. November 2011 das deutsche Textilkennzeichnungsgesetz.

Die Europäische Gesetzgebung bezieht sich nur auf die Kennzeichnung der verwendeten Fasern. Es wird nicht vorgeschrieben die Herkunft mit in die Kennzeichnung aufzunehmen. Zudem bestehen keine Regelungen bezüglich der Kennzeichnung anderer Inhaltsstoffe des fertigen Bekleidungstextils, wie Ausrüstungsmittel oder Farbstoffe.

Die Richtlinie 2002/61/EG [2002/61/EG, 2002]³ beschränkt das Inverkehrbringen und die Verwendung von gewissen gefährlichen Stoffen und Zubereitungen (Azofarbstoffe). In der Richtlinie wird festgestellt, dass Bekleidungstextilien, die bestimmte Azofarbstoffe enthalten, auch bestimmte Arylamine freisetzen können, die möglicherweise ein cancerogenes Potential für den Verbraucher darstellen können. Der Wissenschaftliche Ausschuss für Toxizität, Ökotoxizität und Umwelt (CSTEE) hat bestätigt, dass Bekleidungstextilien, die mit Azofarbstoffen gefärbt sind, ein Besorgnis erregendes Krebsrisiko aufweisen. Deswegen soll die Verwendung und das Inverkehrbringen solcher Bekleidungstextilien verboten werden. Des Weiteren sollen neue wissenschaftliche Erkenntnisse genutzt werden, um weitere Azofarbstoffe zu verbieten, die eine Gefahr, insbesondere für Kinder, darstellen. Die Richtlinie 2002/61/EG ist Bestandteil der Richtlinie 76/769/EWG [76/769/EWG, 1976]⁴ und wird in Deutschland auf Bundesebene durch das Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch umgesetzt.

1.1.1.2 Deutschland Das Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch [LFGB, 2012]⁵ regelt in §2 Absatz 6 Nummer 1, dass Bekleidungstextilien Bedarfsgegenstände sind, wenn sie dazu bestimmt sind, länger mit dem menschlichen Körper in Berührung zu kommen. Die Verwendung bestimmter Stoffe und Stoffgruppen kann laut §32 Absatz 1 Nummer 1 verboten oder beschränkt werden. In Nummer 4 wird festgelegt, dass auch Höchstmengen festzusetzen sind, wenn der Stoff durch den Gegen-

³<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:243:0015:0018:de:PDF>

⁴<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1976L0769:20060224:de:PDF>

⁵<http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/lfgb/gesamt.pdf>

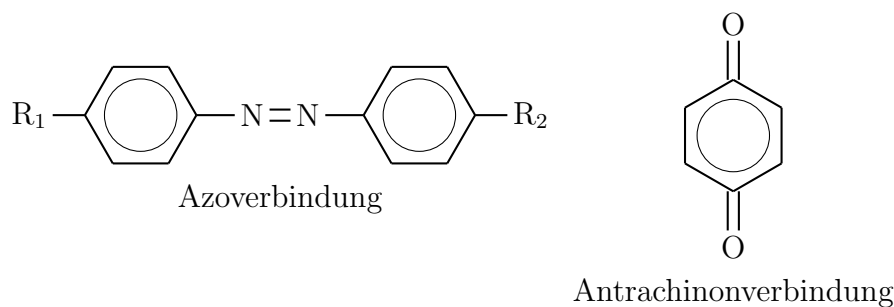


Abbildung 1: Azo- und Antrachinonverbindung

stand auf den Verbraucher übergehen und ihn schädigen kann. Die genauen Grenzwerte werden in der Bedarfsgegenständeverordnung [BedGgstV, 2011]⁶ festgelegt. In Anlage 1 der BedGgstV werden Stoffe genannt, die beim Herstellen von den genannten Bedarfsgegenständen nicht verwendet werden dürfen. Textilien oder Gegenstände, die längere Zeit mit der Mundhöhle oder der menschlichen Haut direkt in Kontakt stehen, dürfen keine Azofarbstoffe enthalten, die mehr als 30 ppm Arylamine bei den festgelegten Analysemethoden freisetzen. Die Liste enthält die in der europäischen Richtlinie vorgeschlagenen 22 Arylamine (siehe Tabelle 1). Im Anhang in den Abbildungen 15, 16 sind die Ähnlichkeiten der Arylamine durch die chemischen Strukturen zu erkennen.

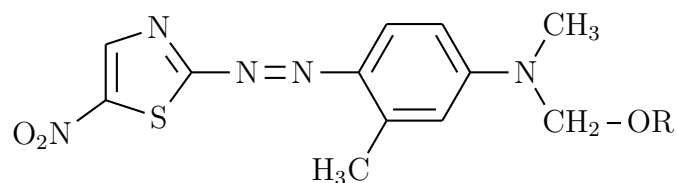
1.1.2 Azo- und Dispersionsfarbstoffe

Farbmittel ist die Bezeichnung für alle farbgebende Stoffe, wozu Farbstoffe und Farbpigmente zählen. Farbstoffe sind im Medium lösliche Stoffe. Farbpigmente sind im Medium unlöslich. Hierbei ist allerdings zu bemerken, dass sich die Bezeichnungen immer auf das Anwendungsmedium bezieht. Je nach Medium kann ein Farbmittel entweder ein Pigment oder ein Farbstoff sein. Farbmittel können nach ihrer chemischen Struktur, also den farbgebenden Strukturen innerhalb des Moleküls (z.B.: Azofarbstoffe, Antrachinonfarbstoffe (siehe Abbildung 1)), oder der Art des Färbeverfahrens (z.B.: Dispersionsfarbstoffe, Küpenfarbstoffe, Beizenfarbstoffe usw. (siehe Tabelle 2)) eingeteilt werden. Die Benennung der Farbmittel in der Industrie richtet sich nach dem Färbeverfahren. Mit Hilfe des Colour Index (C.I.), der von der British Society of Dyers and Colourists und der American Association of Textile Chemists and Colorists herausgegeben wird, findet die Namensgebung statt. Der Name besteht aus zwei Teilen, wobei der erste Teil

⁶<http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bedggstv/gesamt.pdf>

Tabelle 1: Liste der aromatischen Amine aus Anhang I der Richtlinie 76/769/EWG

Nr	Stoffname	CAS-Nummer	Alternativbezeichnungen
1	Biphenyl-4-ylamin	92-67-1	4-Aminodiphenyl; Xenylamin
2	Benzidin	92-87-5	p-Diaminobiphenyl
3	4-Chlor-o-toluidin	95-69-2	4-Chlor-2-toluidin
4	2-Naphthylamin	91-59-8	o-Naphtylamin
5	o-Aminoazotoluol	97-56-3	4-Amino-2',3-dimethylazobenzol; 4-o-Tolyazo-o-toluidin
6	5-Nitro-o-toluidin	99-55-8	2-Amino-4-nitrotoluol
7	4-Chloranilin	106-47-8	p-Chloranilin
8	4-Methoxy-m-phenylendiamin	615-05-4	2,4-Diaminoanisol
9	4,4'-Methylendianilin	101-77-9	4,4'-Diaminodiphenylmethan
10	3,3'-Dichlorbenzidin	91-94-1	o,o'-Dichlorbenzidin
11	3,3'-Dimethoxybenzidin	119-90-4	o-Dianisidin
12	3,3'-Dimethylbenzidin	119-93-7	4,4'-Bi-o-Toluidin
13	4,4'-Methylendi-o-toluidin	838-88-0	3,3'-Dimethyl-4,4'- -diamindiphenylmethan
14	6-Methoxy-m-toluidin	120-71-8	p-Cresidin
15	4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)	101-14-4	2,2'-Dichlor-4,4'-methylendianilin
16	4,4'-Oxydianilin	101-80-4	p,p'-Oxildianilin
17	4,4'-Thiodianilin	139-65-1	p,p'-Thiodianilin
18	o-Toluidin	95-53-4	2-Aminotoluol
19	4-Methyl-m-phenylendiamin	95-80-7	m-Toluyendiamin
20	2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7	Pseudocumidin
21	o-Anisidin	90-04-0	2-Methoxyanilin
22	4-Amino-azobenzol	60-09-3	Anilingelb; p-Aminoazobenzol; 4-Benzolazoanilin



Disperse Blue 106 R=H,
Disperse Blue 124 R=COCH₃

Abbildung 2: Chemische Struktur von Disperse Blue 106 und 124 [MAK Collection]

das Färbeverfahren benennt. Der zweite Teil besteht aus einer Nummer, die fortlaufend vergeben wird. Ein Farbmittel kann eine C.I. Bezeichnung besitzen und dort im Index aufgelistet sein, muss aber keine CAS-Nummer (Chemical Abstract Service Nummer) besitzen. Im folgenden werden die Farbstoffe nur nach der englischen Bezeichnung des Colour Index benannt.

Disperse Blue 106/124 bezeichnet eine Mischung der beiden Farbstoffe Disperse Blue 106 und Disperse Blue 124 in einem unbekanntem Mischungsverhältnis. Disperse Blue 124 enthält eine Acetylgruppe (siehe Abbildung 2), die sich relativ leicht abspalten lässt, wodurch die stabilere Verbindung Disperse Blue 106 entsteht [MAK Collection]. Es sind nicht immer die chemischen Strukturen von Farbstoffen bekannt, weil die Geheimhaltung der chemischen Struktur auch Wettbewerbsvorteile mit sich bringen kann [Rouette, 2003a]. Die Schwierigkeit besteht dann in der Einteilung der Farbstoffe in eine chemische Gruppe.

1.1.2.1 Azofarbstoffe Azofarbstoffe sind synthetisch hergestellte Verbindungen aus aromatischen Aminen, die schon seit mehr als 100 Jahren Verwendung finden. Heutzutage werden sie in Lebensmitteln, Fetten, Holz, Papier, Kosmetikprodukten, Textilien, Leder, Tatoofarbstoffen, Plastik- und Gummiprodukten, Pharmazeutika, Insektiziden, Farben, Lacken, Polituren, Holzbeizen, Druckerpatronen und in der chemischen Analytik eingesetzt [Brüning u. a., 2009]. Etwa 70 % der verwendeten Farbmittel sind Azofarbstoffe, wobei die Hälfte aller Farbmittel in der Textilindustrie eingesetzt werden. Farbmittel stellen die wichtigste Komponenten bei der Textilherstellung dar. Es gibt verschiedene Unterteilungsmöglichkeiten der Azofarbstoffe, die sich chemisch über die Azo-Gruppe ($R_1-N=N-R_2$) definieren.

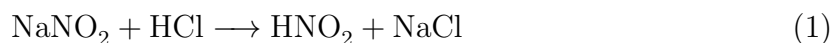
Rouette unterteilt die Azofarbstoffe nach der Anzahl der Azo-Brücken innerhalb des

Tabelle 2: Farbstoffklassen nach dem Färbeprozess [Bürgi u. Gnehm, 2009]

Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung
Säurefarbstoffe	Acid Dyes
Direktfarbstoffe	Direct Dyes
Dispersionsfarbstoffe	Disperse Dyes
Pigmentfarbstoffe	Pigment Dyes
Reaktivfarbstoffe	Reactive Dyes
Schwefelfarbstoffe	Sulphur Dyes
Küpfenfarbstoffe	Vat Dyes
Basische Farbstoffe	Basic Dyes
Beizenfarbstoffe	Mordant Dyes

Moleküls. Demnach gibt es Mono-, Di- und Polyazofarbstoffe, wobei die Polyazofarbstoffe auch nach der genauen Anzahl der Azo-Brücken benannt werden können [Rouette, 1995a]. Eine andere chemische Einteilung der Azofarbstoffe kann nach der Löslichkeit erfolgen. Dabei kann zwischen löslichen Azofarbstoffen und unlöslichen Azopigmenten unterschieden werden. Die löslichen Azofarbstoffe können wieder in hydrophile und lipophile Farbstoffe unterteilt werden. Eine weitere Unterteilung der Azofarbstoffe ist mit Hilfe der Komponenten möglich. Hierbei kann man zwischen anionischen, kationischen und die nicht-ionischen Farbstoffen unterscheiden [Brüning u. a., 2009].

Herstellung Es gibt drei Schritte bei der Herstellung von Azofarbstoffen [Kurzweil u. Scheipers, 2012]. Als erstes muss salpetrige Säure aus Natriumnitrit bereitgestellt werden (1). Die Herstellung findet in-situ (in einem Reaktionsgefäß) statt. Bei einer Färbung, die nicht nach Stand der Technik durchgeführt wird, können Verunreinigungen mit den Edukten auftreten.



1. Diazotierung Bei der Diazotierung wird ein primäres aromatischen Amin in saurer Lösung mit salpetriger Säure zu einem Diazoniumion nitrosiert (siehe Abbildung 3). Dabei ist der Temperaturbereich für die Reaktion entscheidend. Die Reaktion sollte bei 0-5 °C ablaufen. Bei einer Erhöhung der Temperatur sind die Diazoniumionen nicht

stabil und es wird molekularer Stickstoff abgespalten.

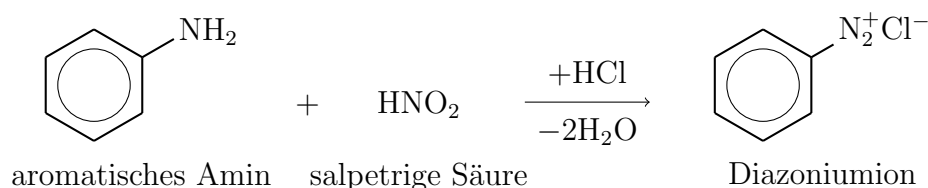


Abbildung 3: Schema der Diazotierung

2. Azokupplung Die Azokupplung ist eine elektrophile Substitution, bei der das Diazoniumion mit einer aktivierten Kupplungskomponente reagiert (siehe Abbildung 4). Die aktivierte Kupplungskomponente kann ein Phenol, ein aromatisches Amin oder Sulfonsäure sein. Bei der Azokupplung mit Phenol- oder Anilinderivaten kuppelt das Derivat in p-Stellung. Wenn diese besetzt ist, findet die Kupplung in o-Stellung statt. Bei der Kupplung mit aromatischen Aminen wird eine Triazenverbindung (N–N=N) gebildet, wobei der nächste Schritt noch nicht vollständig geklärt ist. Es ist eine intramolekulare Umlagerung des Triazens oder eine intermolekulare Reaktion möglich. Die aromatische Verbindung ist stark nucleophil und besitzt einen +M-Effekt. Das Diazoniumion ist schwach nucleophil und benötigt daher den starken +M-Effekt für die Reaktion der Kupplung [Wollrab, 2009].

Durch die große Variabilität der aktivierten Kupplungskomponenten, ist es möglich viele verschiedene Azoverbindungen herzustellen. Zudem können auch schon bestehende Azoverbindungen als aktivierte Kupplungskomponente eingesetzt werden. Die gebildete Azoverbindung sorgt für die Farbigkeit der Verbindung, indem die Elektronen leicht zum Übergang in ein höheres Energieniveau angeregt werden können. Farbgebende Gruppen in einem Molekül werden als Chromophor bezeichnet. Die Azoverbindung ist ein System mit delokalisierten π -Elektronen, welche das sichtbare Licht adsorbieren. Für das menschliche Auge ist dann die Komplementärfarbe sichtbar [Latscha u. a., 2008].

1.1.2.2 Dispersionsfarbstoffe Dispersionsfarbstoffe sind lipophile Farbstoffe, die in Wasser nur wenig löslich sind. Sie liegen in einem fein dispergiertem Zustand in Wasser beim Färbvorgang vor. Es können synthetisch hergestellte Fasern wie Polyester, Acetat,

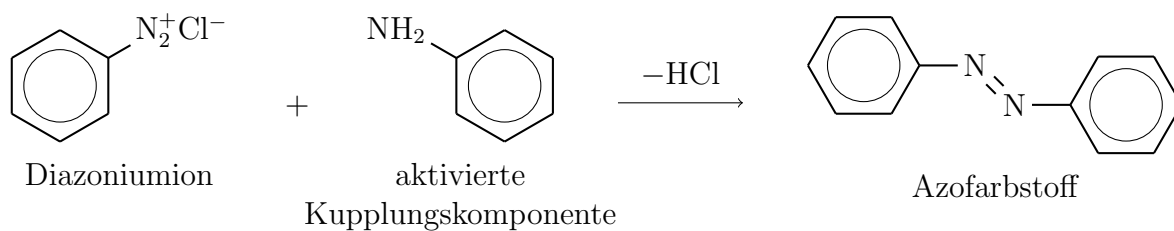


Abbildung 4: Schema der Azokupplung

Triacetat, Polyamid, Polyacrylnitril, Modacryl und Polyvinylchlorid gefärbt werden. Diese Fasern besitzen keine ionischen Gruppen, weswegen die Dispersionsfarbstoffe für die Färbung in Frage kommen. Auch sie besitzen keine ionischen Gruppen und haben eine Löslichkeit in Wasser von einigen mg/L. Bei einer Erhöhung der Temperatur erhöht sich auch die Löslichkeit in Wasser auf bis zu 100 mg/L. Chemisch gesehen werden die meisten Dispersionsfarbstoffe in die Klasse der Azo- oder Antrachinonverbindungen eingeteilt. Im Oktober 1990 waren mehr als 3600 Handelsprodukte mit einem C.I. Namen belegt. Davon sind 570 als Dispersionsfarbstoffe gelistet. Die häufigsten Dispersionsfarbstoffe im Colour Index sind Rot und Blau, gefolgt von Gelb [Rouette, 1995c]. Dispersionsfarbstoffe gehören zu den am häufigsten gehandelten Farbstoffen auf dem Weltmarkt und haben im Jahr 1988 28 % des Weltmarkthandels ausgemacht. Ihre große Bedeutung ergibt sich aus der Zunahme der Produktion von synthetischen Fasern, weil diese sehr gut mit Dispersionsfarbstoffen gefärbt werden können [Bürgi u. Gnehm, 2009].

Färbeverfahren Es gibt verschiedene Dispersionsfarbstoff-Färbeverfahren, die in zwei Gruppen unterteilt werden können, den Auszieh- und den Kontinuerverfahren. Bei den Ausziehverfahren wird die zu färbende Faser in ein Färbebad gegeben, wo der Farbstoff auf die Faser aufziehen kann. Der Farbstoff wandert vom wässrigen Medium zur Faser. Danach wird dieser von der Faseroberfläche adsorbiert. Im letzten Schritt findet eine Diffusion des Farbstoffs in die Faser statt. Der Farbstoff löst sich in der Faser und wird dort mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Van-der-Waals Kräften an die Faser gebunden. Der Färbevorgang stellt den Engpass der Färbung dar [Rouette, 1995a]. Damit der Farbstoff in die Faser wandern kann muss er monomolekular vorliegen und darf in der Flotte (Färbebad) nicht agglomerieren. Um die Agglomeration zu verhindern, werden Dispergatoren, Carrier und andere Zusätze beim Färben eingesetzt, die 10-30 % des Flüssigfarbstoffs ausmachen können [Rouette, 2003b].

Bei den Kontinuumverfahren gibt es weitere Unterscheidungen zwischen dem Thermosolverfahren und der Dampfifixierung. Bei dem Thermosolverfahren wird der Farbstoff mechanisch auf die Faser aufgebracht (z.B. Drucken) und kann dann durch eine thermische Behandlung in die Faser hineindiffundieren. Das Thermosol-Verfahren benötigt Wasser als Trägermaterial für den Farbstoff, welches bei einer Temperaturerhöhung auf 200-220 °C verdampft. Die Fasern befinden sich bei dieser Temperatur in einem Weichzustand, wodurch der Farbstoff besser in die Faser hineindiffundieren kann [Rouette, 1995a].

Das Dampfifixierverfahren zeichnet sich durch eine Nutzung von überhitztem Dampf aus. Die Fasern werden für etwa 20 Sekunden auf 100-130 °C erhitzt, wodurch der Farbstoff auf der Faser fixiert wird.

Bei den Färbeverfahren mit Dispersionsfarbstoffen findet keine chemische Reaktion von Farbstoff und Faser statt und es muss eine Nachreinigung erfolgen, die die Echtheit der Färbung sicherstellt [Rouette, 1995a]. Die Nachreinigung kann chemische Prozesse beinhalten oder in einem Waschvorgang vollzogen werden.

1.1.3 Textilien in Deutschland

Es gibt drei Hauptbranchen der Textilindustrie: Bekleidungstextilien, Heimtextilien und technische Textilien. Am Volumen gemessen haben Bekleidungstextilien den größte Anteil in der Konsumgüterbranche Textilhandel. Heimtextilien bezeichnen Textilien, die als Gardinen oder Oberstoffe für Möbel genutzt werden. Technische Textilien weisen meist spezielle industrielle Eigenschaften auf und können ein selbstständiges technisches Produkt sein. Medizintextilien, Förderbänder, Automobilinneneinrichtung und Warnbekleidung sind dafür einige Beispiele [Rouette, 1995c].

1.1.3.1 Herkunft 90 % der in Deutschland vertriebenen Bekleidungstextilien werden importiert. Dabei nehmen die Länder China, Türkei, Italien, Bangladesch und Indien eine Spitzenposition ein, wobei der Großteil der importierten Textilien aus China stammt. Hauptsächlich exportiert China nach Deutschland Oberbekleidung und Schuhe. Die Türkei ist der wichtigste europäische Lieferant für Deutschland mit Unterwäsche, T-Shirts, Hemden oder Blusen. Innerhalb der EU ist Italien der Hauptlieferant für Schuhe und Oberbekleidung. Bangladesch und Indien liefern, wie die Türkei, Unterwäsche,

T-Shirts, Hemden oder Blusen [UBA, 2011b]. Im Jahr 2011 wurden Textilien, Bekleidungsartikel und Lederwaren mit einem Wert von 47,2 Milliarden Euro nach Deutschland importiert [Statistisches Bundesamt, 2012].

1.1.3.2 Konsumenten Die Deutsche Textil- und Bekleidungsindustrie ist eine der wichtigsten Konsumgüterbranchen Deutschlands. Die Deutschen haben im Jahr 2008 fast 5 % ihrer privaten Konsumausgaben für Bekleidung und Schuhe ausgegeben. Pro Haushalt und Monat werden im Durchschnitt etwa 100 Euro für diese Art der Konsumgüter ausgegeben. Menschen, die unter 25 Jahre alt sind, geben am meisten für Bekleidung aus [Kott u. Behrends, 2011].

Die Mode wird von der Textiltechnik beeinflusst und anders herum. Die Textiltechnik erlaubt es dem Kunden bequeme, farbenfrohe und pflegeleichte Bekleidung zu einem erschwinglichem Preis zu erwerben. Die Stoffe ändern sich von Zeit zu Zeit, genau wie die Auswahl der Farben. Es gibt Phasen, in denen helle Töne gefragt sind und Phasen in denen dunkle Töne gefragt sind. Dabei ist auch eine Gefährdung durch die Mode nicht zu vernachlässigen. Als Nylonstrümpfe auf den Markt kamen, zeigten sich bei manchen Nutzern allergische Reaktionen, die durch Dispersionsfarbstoffe verursacht wurden.

1.1.3.3 Verantwortung Die Hersteller und Importeure müssen sicherstellen, dass von den Bekleidungstextilien keine gesundheitliche Gefährdung ausgeht, und durch Kontrollen die gesundheitliche Gefährdung ausschließen [Kalberlah u. a., 2010].

Es gibt verschiedene Firmen, die eine Negativliste für ihre Bekleidungstextilien veröffentlichen. So stellt beispielsweise H&M eine Negativliste auf und kommuniziert, dass die Produkte kein gesundheitliches Risiko darstellen und die Kleidung auch vor dem ersten Tragen nicht gewaschen werden muss [Hennes und Mauritz, 2012]⁷. Es gibt Labels in der Textilindustrie, die verschiedene Schwerpunkte setzen. Manche Labels legen Wert auf fair gehandelte Rohstoffe, andere auf die Arbeitsbedingungen in den Herstellungsländern und wiederum andere auf den Verzicht von Chemikalien. Das Wort Nachhaltigkeit ist auch in der Mode Mode geworden. Teilweise setzen die Labels auch auf eine Mischung aller oder einiger Komponenten. Die Anzahl der Labels ist groß und für den Verbraucher ist es schwierig das für ihn passende Label zu finden.

⁷<https://www.hm.com/de/customer-service/faq/quality-and-garment-care>

1.1.3.4 Textile Kette Als erstes werden innerhalb der textilen Kette die Rohstoffe zu Fasern verarbeitet, die danach zu einem Garn versponnen werden. Die Gespinnstverarbeitung bezeichnet die nachfolgende Verarbeitung der Fasern zu einem textilen Flächengebilde. Das entstandene Produkt nennt man auch Gewebe, welches nachfolgend in der Textilveredlung ihre Gebrauchstauglichkeit erwirbt. Die Textilveredlung bezeichnet dabei mechanische, thermische und chemische Verfahren, die auch schon während der vorhergehenden Schritte erfolgen können. Garne können veredelt werden, bevor sie zu einem Gewebe versponnen werden. Die Veredlung richtet sich nach dem Gebrauch des Textils und kann Färben, Drucken, Ausrüsten, Appreturen und Beschichtungen enthalten [Rouette, 1995c]. Die Prozesse der Veredlung sind vielseitig und hängen von den verwendeten Rohstoffen ab.

Heute kann man zwei Schwerpunkte der Oberflächenveredlung ausmachen. Die mechanische Veredlung durch Schmirgeln, Rauhen oder Knittern und die chemische Veredlung durch Vernetzung, Weichmachen, Glanzerzeugung und Griffgebung. Dazu sind Textilhilfsmittel nötig, die auf dem Textil verbleiben können, aber auch innerhalb des Herstellungsprozesses wieder entfernt werden können [Rouette, 1995c]. Der Textilhilfsmittelkatalog aus dem Jahr 2000 enthält fast 7000 Zubereitungen für die Textilveredlung, die aber nicht alle für Bekleidungstextilien eingesetzt werden und keine Farbstoffe enthalten [BfR, 2007].

Die textile Kette wird oft als Textile-Pipeline bezeichnet, weil die verschiedenen Produktionsstufen in verschiedenen Unternehmen statt finden. Das führt zu einer äußerst großen organisatorischen Komplexität [Rouette, 2003a], die aber auch Vorteile für die europäischen Handelshäuser bringen, eben weil sie keinen direkten Vertrag mit den vielen kleinen Zulieferfirmen innerhalb der textilen Kette haben.

Die Textilproduzenten aus Niedriglohnländern bedienen die Konsumenten mit Standardartikeln, weswegen innerhalb Deutschlands eher für die Nischenmärkte produziert wird. Darunter ist ein kleinvolumiges Marktsegment zu verstehen, das sehr spezielle Bekleidungstextilien zu einem höheren Preis herstellt. Meist findet die Entwicklung von neuen Kollektionen in den Industrienationen statt [Rouette, 2003a].

1.2 Fragestellung und Hypothesen

Diese Arbeit geht der Frage nach, welche Gesundheitsgefährdungen von Bekleidungstextilien ausgehen könnten, die mit Dispersions- und Azofarbstoffen gefärbt wurden.

Bei den Azofarbstoffen wird in der Richtlinie 2002/61 EG darauf hingewiesen, dass die abspaltbaren Arylamine ein cancerogenes Potential besitzen können. Wenn dieses Potential gegeben ist, dann stellt sich die Frage, wie die Textilindustrie, die Widerstandfähigkeit der Färbung vor Ablösung bewertet, und ob die Messungen Aussagekraft besitzen. Wenn der Farbstoff fest an die Fasern gebunden ist, dürfte es keine Gefährdung geben. Wie erklärt es sich also, dass Farbstoffe aus Bekleidung ein cancerogenes Potential besitzen?

Wenn eine Gefährdung besteht, müssen die Farbstoffmoleküle vom Textil auf die Haut übergehen können. Wie können aber Dispersions- und Azofarbstoffe vom Textil auf die Haut migrieren, und kann man die Farbstoffmengen unter bestimmten Voraussetzungen berechnen? Des Weiteren ist die Frage zu klären unter welchen Bedingungen die Farbstoffe vom Textil auf die Haut migrieren. Was begünstigt die Freisetzung?

Die Haut ist dem freigesetzten Farbstoff als erstes ausgesetzt. Gibt es bestimmte Körperstellen, an denen ein erhöhtes Risiko besteht Farbstoffe aufzunehmen? Die Haut besteht nicht nur aus körpereigenen Zellen. Es sind auch Mikroorganismen auf ihr zu finden, die mit den Farbstoffen in Kontakt treten. Hier ist die Frage, ob die Mikroorganismen die Verstoffwechslung der Farbstoffe mit beeinflussen.

Der Signaltumor der aromatischen Amine ist das Blasenkarzinom und nicht, wie man bei Hautkontakt mit den Aminen vermuten könnte, Hautkrebs. Der Farbstoff muss demnach resorbiert werden. Hier ist die Frage zu klären, welche Eigenschaften der Dispersions- und Azofarbstoffe für die Resorption verantwortlich sind.

Körperfremde Substanzen werden nach der Resorption verstoffwechselt und ausgeschieden. Wie aber werden Azoverbindungen metabolisiert und entstehen daraus Arylamine? Die verbotenen Arylamine weisen strukturell ähnliche Eigenschaften auf. Was zu der Frage führt, ob die bei der Biotransformation entstehenden toxikologisch relevante Metabolite von den Strukturen der Azoverbindungen abhängen.

Wenn die Arylamine im Körper vorhanden sind, stellt sich die Frage nach deren Biotransformation. Wie werden diese Verbindungen metabolisiert und wo kann dies geschehen? Wenn es Gesetze bezüglich der Inhaltsstoffe in Textilien gibt, kann man davon ausgehen, dass diese Gesetze auch überprüft werden. Sind Textilien in Deutschland erhältlich, die Farbstoffe enthalten, aus denen Arylamine freigesetzt werden? Nur dann ergibt sich für den deutschen Konsumenten auch ein Risiko. Aus welchen Farbstoffen können sich überhaupt die verbotenen Arylamine abspalten?

Farbstoffe können als Chemikalien betrachtet werden, mit denen die Haut nach Freisetzung exponiert wird. Wie reagiert die Haut auf diese Chemikalien und gibt es Körper-

stellen, die besonders betroffen sind?

Neben Hautirritationen können allergische Reaktionen auf der Haut auftreten. Dazu ist die Frage zu klären, ob Farbstoffe sensibilisierendes Potential besitzen und wie eine Sensibilisierung auf Grund dieser kleinmolekularen Substanzen abläuft. Wenn eine Sensibilisierung abgeschlossen ist, folgt bei einem erneuten Kontakt mit dem Allergen eine allergische Reaktion. Wie läuft diese Reaktion ab und gibt es Farbstoffe, die besonders oft Allergien auslösen? Es gibt keine gesetzlichen Regelungen bezüglich der Verwendung von Dispersionsfarbstoffen, was aber nicht heißen muss, dass es keine Empfehlungen gibt.

2 Methoden

2.1 Hintergrund der Analysen

Für die Analyse der Gesundheitsgefährdung durch Bekleidungstextilien wurden als erstes die Internetportale der staatlichen Institutionen und Stellen durchsucht. Die bereitgestellten Informationen der staatlichen Stellen (BfR, BgVV, BGFA) haben gute Grundlagen für die weitere Recherche gelegt. Die dort veröffentlichten Informationen, vor allem beim BfR, haben es ermöglicht den Weg des Farbstoffes vom Textil in den Körper bis hin zur Ausscheidung zu verfolgen.

Für die Analyse der Gesundheitsgefährdung durch Textilien durch Azo- und Dispersionsfarbstoffe wurde dann nach Literatur bezüglich des Themas recherchiert und diese ausgewertet. Für die Recherche wurden Kataloge der Hamburger Universitäten und Datenbanken durchsucht. Online wurden Datenbanken themenbasiert nach den Schlagworten 'azo', 'disperse', 'farbstoff' bzw. 'dye', 'textil', 'toxizität' bzw. 'toxicity', 'mutagen' bzw. 'mutagenicity', 'kleidung' bzw. 'cloth', 'risiko' bzw. 'risk', 'haut' bzw. 'skin', 'allergie' bzw. 'allergic' und 'dermatitis' in verschiedenen Kombinationen und Entsprechungen durchsucht.

In dieser Arbeit sind Publikationen aus den verschiedenen Fachgebieten wie Textiltechnik, Dermatologie, Toxikologie, Immunologie und Allergologie genutzt worden, die Veröffentlichungen aus den verschiedenen Fachgebieten weisen nur einige Informationen bezüglich

des Themas auf. Für die themenbasierte Suche wurden Springer⁸, Wiley⁹, Elsevier¹⁰, PubMed¹¹ und google¹² genutzt.

2.2 Design der Analyse

In dieser Arbeit wird der Weg des Farbstoffes vom Textil in den Körper analysiert und die Wirkungen beschrieben, die die Farbstoffe innerhalb oder auf dem Körper hervorrufen können.

Dazu wird im Ergebnisteil die Freisetzung von Farbstoffen aus Textilien untersucht. Dafür wird als erstes analysiert, wie die Echtheit in der Textilindustrie gemessen wird und wovon sie beeinflusst werden kann. Zudem wird die Wanderung der Farbstoffe vom Textil auf die Haut beschrieben.

Nachdem die Farbstoffe auf die Haut migriert sind, können sie resorbiert werden. Dazu wird erläutert, wie die Haut aufgebaut ist und warum Dispersions- und Azofarbstoffe die Haut so gut durchdringen können. Es wird geklärt, wovon die akute und chronische Exposition abhängt und unter welchen Bedingungen die Penetrationsrate erhöht ist.

Im nächsten Abschnitt wird die Biotransformation der Farbstoffe untersucht. Dazu werden als erstes die verschiedenen Möglichkeiten der Biotransformation von Azoverbindungen erläutert. Danach werden die Arylamine als Spaltprodukte der Azofarbstoffe behandelt. Dazu wird aufgeführt, welche strukturellen Eigenschaften die Spaltung begünstigen und welche Azo- und Dispersionsfarbstoffe auf dem Weltmarkt erhältlich sind, obwohl sie in die 22 verbotenen Arylamine spalten können. Zudem wird erläutert, wo die Azoverbindungen metabolisiert oder gespalten werden können.

Bei der Biotransformation von Arylaminen sind Giftungsreaktionen möglich, die das cancerogene Potential der Arylamine hervorrufen. Es wird nachfolgend erläutert, wie der Wissenstand zur Mutagenität von Farbmitteln ist.

Hautunverträglichkeiten sind Reaktionen der Haut auf körperfremde Substanzen. In diesem Abschnitt wird die irritative Textildermatitis, die gehäuft an bestimmten Körperstellen auftritt, behandelt und welche Personengruppen von dieser Gefährdung besonders betroffen sind. Die allergische Kontaktdermatitis ist eine Kontaktallergie des Spättyps,

⁸www.springerlink.com

⁹<http://onlinelibrary.wiley.com/>

¹⁰<http://www.hub.sciverse.com/action/home/proceed>

¹¹<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/>

¹²<https://www.google.de/>

wobei die Phase der Sensibilisierung und die Auslösephase näher betrachtet werden. Der letzte Abschnitt des Ergebnisteils beschäftigt sich mit sensibilisierenden Farbstoffen und den sensibilisierenden Spaltprodukten der Farbstoffe. Dabei werden die häufigsten Dispersions- und Azofarbstoffe aufgelistet, die Allergien auslösen. Die Diskussion enthält die Zusammenfassung der Ergebnisse, sowie eine Einordnung und Bewertung der Ergebnisse. In der Schlussfolgerung werden Handlungsempfehlungen für die Forschung, den Handel bzw. Einzelhandel, den Gesetzgeber und den Konsumenten abgegeben.

2.3 Grenzen der Analyse

Es gibt eine große Anzahl von Farbstoffen für die teilweise keine chemischen Strukturen veröffentlicht werden und keine Toxizitätsdaten ermittelt worden sind. Jeder Farbstoff kann sich durch die große Variabilität anders im Körper verhalten, so dass hier manche Substanzen, über deren Metabolismus einiges bekannt ist, als Beispielsubstanzen aufgeführt werden. Es kann keine Auflistung aller Farbstoff erfolgen, weil die Anzahl der Farbstoffe zu groß ist. Innerhalb der Arbeit werden nur die wichtigsten Farbstoffe mit einbezogen, bei denen auch Daten vorhanden sind.

Die verwendeten Veröffentlichungen beziehen sich auf die sensibilisierenden Dispersionsfarbstoffe oder die Azofarbstoffe mit ihren Spaltprodukten und ihrem cancerogenen Potential, weswegen in dieser Arbeit auch beide Fälle meist getrennt bearbeitet werden. Die Vereinigung beider Themen ist auf Grund der geringen Datenlage schwierig, auch wenn es zu einigen bekannten aromatischen Aminen auch Daten zum sensibilisierenden Potential gibt.

Bei den Azofarbstoffen beziehen sich die meisten Publikationen auf Berufsdermatosen und Signaltumore, die bei Arbeitern auftreten, die mit Azofarbstoffen engen Kontakt hatten. Hier ist der Bezug zu der Kleidung, die am Körper getragen wird schwierig, weil die Exposition beim Tragen der Textilien als geringer einzuschätzen ist. Die Belastung der Menschen mit aromatischen Aminen kann durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden und hängt auch von der Lebensweise (z. B. Rauchen) ab, weswegen es schwierig ist eine genaue Beurteilung abzugeben.

Es werden nur selten die Gehalte von Farbstoffen in Bekleidungstextilien gemessen. Die Fragestellung und Analysenmethode ist bei jeder Untersuchung unterschiedlich. Wodurch ein Vergleich der Analysen bezüglich der Konzentration von Farbstoffen in Texti-

lien und deren Migration nicht möglich ist.

In der Immunologie ist noch nicht abschließend geklärt, wie kleinmolekulare Substanzen in der Sensibilisierungsphase und der anschließenden Auslösephase in der Haut zu einer Reaktion führen. Möglich sind allergische Reaktionen und irritative Ekzeme, bei denen eine hohe Dunkelziffer wahrscheinlich ist, weil viele Betroffene nicht zum Arzt gehen [Kalcklösch u. Wohlgemut, 2000]. Weiterhin ist es für Dermatologen schwierig, die Nadel im Heuhaufen zu finden, weil es zu viele Farbstoffe und Textilhilfsmittel gibt, die nicht in Patch-Test-Serien enthalten sind, weswegen auch die Datenlage zur Epidemiologie der allergischen und irritativen Ekzeme mangelhaft ist. Es gibt keine epidemiologischen Studien, die die Gesamtbevölkerung mit einbeziehen.

Bei der Urtikaria, die in allen Quellen bezüglich der Wirkung von Farbstoffen auf der Haut genannt wird, ist aus dermatologischer Sicht nicht geklärt, wodurch die Urtikaria hervorgerufen wird. Viele Möglichkeiten sind aus dermatologischer Sicht denkbar.

Bei der Färbung mit Dispersionsfarbstoffen werden Hilfsmittel für die Färbung eingesetzt. Die Wirkungen, die diese Substanzen auf den Körper haben, werden nicht betrachtet, weil dies den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Zudem werden die möglichen Wechselwirkungen zwischen den Zusätzen und den Dispersionsfarbstoffen nicht betrachtet. Auch hier ist die Datenlage sehr gering, was keine Analyse zulässt.

3 Ergebnisse

Dispersions- und Azofarbstoffe können sich von den Textilien lösen und auf die Haut migrieren. Dort werden sie reduktiv gespalten oder resorbiert. Auf der Haut können die Farbstoffe ein sensibilisierendes Potential besitzen und eine allergische Kontaktdermatitis auslösen.

Das cancerogene Potential der aromatische Amine ergibt sich durch die Verstoffwechslung der Azofarbstoffe durch Mikroorganismen oder körpereigene Enzyme.

3.1 Freisetzung von Farbstoffen

3.1.1 Echtheit

Farbechtheit ist die Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen äußere Einflüsse [Kalweit u. a., 2006]. Zu unterscheiden sind hierbei die Verarbeitungsechtheit, die sich auf die textile Fabrikation bezieht und die Gebrauchsechtheit.

Echtheitsprüfungen wurden schon im Jahre 1911 von der DEK (Deutsche Echtheitskommission) entwickelt und gehören zu den ältesten standardisierten Prüfverfahren [Rouette, 1995a]. Heute werden die Prüfverfahren in DIN und ISO Normen beschrieben und festgelegt.

Hier einige Beispiele für Gebrauchsechtheiten [Reumann, 2000]:

- Schweißechtheit
- Reibechtheit
- Alkaliechtheit
- Säureechtheit
- Waschechtheit
- Bügelechtheit

- Lichtechtheit

Gemessen werden bei allen Prüfungen auf Echtheit das Anbluten der Begleittextilien und die Farbänderung des zu prüfenden Textils.

Bei der Messung des Anblutens wird das zu prüfende Textil zwischen zwei unbehandelte Begleitgewebe gelegt. Bei der Prüfung der Schweißechtheit wird dieses Sandwich in eine schweißsimulierende Prüflösung gegeben. Die Farbstoffe werden, wenn sie sich ablösen, von den darüber oder darunterliegenden Begleittextilien aufgenommen. Die Farbänderung der Begleittextilien (das Anbluten) wird mit Hilfe des Graumaßstabes bestimmt.

Die Farbänderung des zu prüfenden Textils wird auch mit Hilfe des Graumaßstabes bestimmt, wobei die Note 5 nur zu vergeben ist, wenn bei beiden Tests keine Unterschiede zur unbehandelten Probe erkennbar sind. Die Endnote ergibt sich aus der schlechteren der beiden ermittelten Noten für das Anbluten und die Farbänderung. Gebrauchsechtheiten werden in einer Notenskala von eins bis fünf angegeben. Bei der Lichtechtheit wird die Notenskala um drei auf acht Abstufungen erweitert. Eins ist immer die schlechteste Note [Reumann, 2000].

Die Echtheit hängt von der Faserzusammensetzung, der Mischung der verschiedenen Farbstoffen, der Färbetechnik und der Farbtiefe ab [Bürgi u. Gnehm, 2009]. Dispersionsfarbstoffe sind zwar chemisch nicht an die Faser gebunden, sondern nur gelöst, zeigen aber trotzdem bei der Färbung von den Fasern Acetat, Polyester und Polyamid gute Echtheiten [Kalweit u. a., 2006]. Mit Disperse Orange 3 gefärbte Polyamid- und Acetatstoffe zeigen jedoch sehr schlechte Farbechtheiten [Platzek u. Lang, 2002].

Bei einer Färbung, die nach dem Stand der Technik durchgeführt wird, weisen die gefärbten Textilien hohe Echtheiten auf. Bei Bekleidung, die nicht nach dem Stand der Technik gefärbt wird, kann eine verminderte Echtheit auftreten, wodurch es zu Migration des Farbstoffs kommen kann [Brüning u. a., 2009].

3.1.2 Migration

Migration beschreibt in der Textilveredlung das Wanderungsvermögen eines Stoffes von hoher zu niedriger Konzentration [Rouette, 1995b], womit aber die Wanderung von Farbstoffen oder anderen Ausrüstungschemikalien innerhalb des Textil gemeint ist. Platzek und Krätke definieren die Migration hingegen mit der Freisetzung der Substanzen aus

den Textilien, wodurch eine Exposition resultieren kann [Krätke u. Platzek, 2004]. Das Bundesinstitut für Risikoforschung (BfR) hat Migrationsverfahren und Modelle zur Abschätzung einer möglichen Exposition mit Textilhilfs- und Farbstoffen aus Bekleidungstextilien unter Anwendungsbedingungen ermittelt und veröffentlicht [Krätke u. Platzek, 2004]. Dazu haben Sie in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Wollforschungsinstitut (DWI) und der Ecological and Toxicological Association of Textile Dyes (ETAD) Versuche zur Migration durchgeführt. Die erste Migration ist dabei die Abschätzung der Stoffmenge, die beim ersten Trageereignis innerhalb von 16 Stunden auftritt. Diese Abschätzung ist vor allem für Allergiker wichtig, weil bei ihnen die Peakbelastung für eine Kontaktsensibilisierung oder eine allergische Reaktion ausschlaggebend ist [AG Textilien, 1997].

Bei dem Versuch zur Migration wird ungewaschenes Textilgewebe in einer Schweißlösung für eine Stunde geschüttelt. Es kommt alkalische und saure Schweißlösung zum Einsatz, weil der pH-Wert die Migration beeinflussen kann [Krätke u. Platzek, 2004].

Für die Messung der Migration unter Anwendungsbedingungen werden die Textilien mehrfach unter standardisierten Bedingungen gewaschen, um danach die Elution der Farbstoffe zu messen. Bei den Untersuchungen zur Migration unter Anwendungsbedingungen wird festgestellt, dass die Migrationswerte stark variieren. Sie sind abhängig von der Faserart, den verwendeten Farbstoffen, der Nachbehandlung, der erzielten Farbtiefe und dem Extraktionsmittel. Trotzdem wird festgestellt, dass eine Exposition abgeschätzt werden kann, wobei man unter Farbstoffen und Textilhilfsmitteln unterscheiden kann. Es wird angenommen, dass der prozentuale Anteil des Farbstoffs im Textil bekannt ist und für die Abschätzung der externen Personendosis (siehe Formel 2) genutzt werden kann. In der Formel 3 sind die Defaultwerte eingesetzt. Bei einem Farbstoffgehalt von 1 % ergibt sich eine externe Personendosis von 5mg/Trageereignis.

Abschätzung der externen Personendosis:

$$EF_e = \frac{G}{100} * TG * EH * MA \tag{2}$$

Mit eingesetzten Defaultwerten:

$$EF_{eD} = \frac{G}{100} * \frac{500000g}{Trageereignis} \tag{3}$$

	Bechreibung	Defaultwerte, Einheiten	Bemerkung
EF _e	externe Personendosis	[μg /Trageereignis]	
G	Farbstoffgehalt	[%]	0,5 - 8 % möglich
TG	Textilgewicht	$10^8 \mu\text{g}/\text{m}^2$	
EH	exponierte Hautfläche	1 m ²	
MA	Migrationsanteil	0,5/100	

Tabelle 3: Variablen und Defaultwerte zur Abschätzung der externen Personendosis (nach [Krätke u. Platzek, 2004])

Der Farbstoffgehalt bei dunkel gefärbten Textilien ist höher, als bei hellen Tönen und kann zwischen 0,5 - 8 % liegen [Bürgi u. Gnehm, 2009]. Die Berechnungsmodelle beziehen sich nur auf Textilien, die nach dem Stand der Technik gefärbt wurden. Bei einer Färbung, die nicht nach dem Stand der Technik durchgeführt wurde, können sich höhere Farbstoffmengen im Textil aufhalten, wodurch die Migrationsraten steigen und sich eine erhöhte externe Exposition ergeben kann. Die Migrationswerte sind von der Gebrauchsdauer abhängig, wobei nach 28 simulierten Wasch/Tragezyklen die Migrationsrate weniger als 10 % der ersten Migrationsrate beträgt [Krätke u. Platzek, 2004]. Das Modell kann an variable Bedingungen angepasst und dadurch korrigiert werden (siehe Formel 4). Die Reibechtheit und die Schweißechtheit sind für die Migration von besonderer Bedeutung. Am DWI wurde festgestellt, dass dynamische Prozesse, wie Reibung, einen erheblichen Einfluss auf die Migration haben. Die Schweißechtheit ist bei Sportbekleidung von besonderem Interesse. Durch eine vermehrte Schweißproduktion quillt die Haut auf und wird somit durchlässiger. Zusätzlich kann durch den Schweiß mehr Farbstoff freigesetzt werden, weil der Schweiß für den Farbstoff ein Lösemittel ist.

3.2 Resorption

3.2.1 Funktion und Aufbau der Haut

Die Haut ist das größte Organ des Menschen und besteht aus verschiedenen Zell- und Gewebeschichten. Ihre Funktion besteht im Schutz vor äußeren Einflüssen und ist Teil des Immunsystems. Durch Schweißabgabe wird die Körpertemperatur reguliert und der Säureschutzmantel der Haut aufgebaut, der vor krankheitserregenden Mikroorganismen schützt.

Die Haut besteht aus der Oberhaut (Epidermis), der Lederhaut (Corium) und der Unterhaut (Subcutis) (siehe Abbildung 5). Die Epidermis bildet die Grenzschicht zur

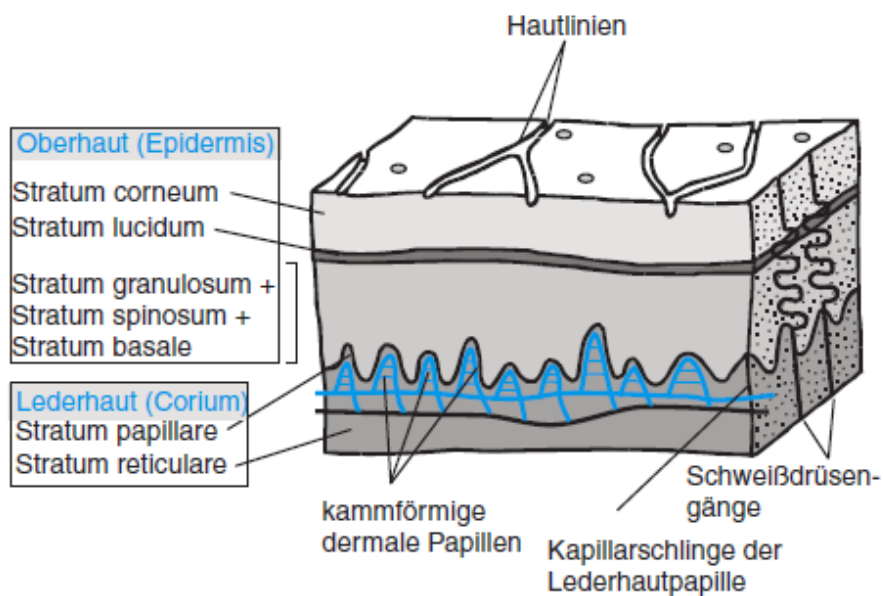


Abbildung 5: Aufbau der Haut [Clauss u. Clauss, 2009]

Außenwelt und besteht aus zwei Schichten: der Hornschicht (Stratum corneum) und der Körnerschicht (Stratum lucidum). Die Hornschicht besteht aus übereinanderliegenden toten und verhornten Zellen (Keratinocyten), die sich ständig nach außen ablösen.

Die Hornschicht ist für den wasserabweisenden Charakter der Haut verantwortlich, wodurch die Haut nahezu impermeabel für hydrophile Moleküle ist. Außerdem bildet sie eine Schutzschicht vor großmolekularen lipophilen Xenobiotika, Mikroorganismen und

Viren.

Die Anzahl der übereinanderliegenden Zellen in der Hornschicht ist je nach Körperregion verschieden. Gesichts- und Halsregion, sowie Achselhöhle und Genitalbereich haben eine dünne Hornschicht, wodurch hier eine Penetration von Substanzen erleichtert wird. Wohingegen Fußsohlen und Handinnenflächen wegen ihrer dicken Hornschicht vergleichsweise undurchlässig sind [Glossmann u. Hofmann, 2007].

Die unterste Schicht der Epidermis besteht aus der Basalzellschicht (Stratum basale), die sehr teilungsfähig ist. Die neu gebildeten Zellen wandern in die höher gelegenen Schichten der Haut und erneuern sie. In ihr sind auch die Langerhans-Zellen lokalisiert. Diese dendritischen Zellen durchziehen mit ihren Ausläufern das Gewebe. Sie sind immunologisch aktiv und somit Teil des Immunsystems. Wenn ein Stoff in die Haut penetriert, kann er von den dendritischen Zellen als körperfremd erkannt und eine Reaktion ausgelöst werden (siehe Abschnitt 3.4).

Die Lederhaut ist von feinen Blut- und Lymphgefäßen durchzogen, die durch die anliegenden Muskeln die Durchblutung steuern. Wenn lipophile Stoffe durch die Oberhaut gewandert sind, können sie in der Lederhaut in den Blutkreislauf gelangen und sich im Körper verteilen [Clauss u. Clauss, 2009].

Die Unterhaut (Subcutis) dient der Wärmeisolation des Körpers und ist von Arterien und Venen durchzogen.

3.2.2 Mikrobielle Hautflora

Die mikrobielle Hautflora besteht aus anaeroben und aeroben Bakterien, deren Anzahl stark variieren kann. Auf der Epidermis findet sich im Regelfall nur eine geringe Anzahl von Mikroorganismen, weil die Haut periodisch austrocknet. Die ekkrinen Drüsen (Zellen bleiben bei Sekretabgabe intakt) kommen unregelmäßig auf der Haut vor und sind für die Schweißabsonderung zuständig. Eine hohe Dichte der ekkrinen Drüsen ist auf den Handinnenflächen, den Fingerkuppen und den Fußsohlen zu finden. Die apokrinen Schweißdrüsen (Teile der Zellen werden bei Sekretabgabe mit abgegeben) sind mit Haarfollikeln assoziiert und besitzen zudem eine Talgdrüse, die reichhaltige Gleitflüssigkeit ausscheidet. Aerobe und anaerobe Mikroorganismen finden hier einen attraktiven feuchtwarmen Lebensraum, der vermehrt unter den Armen, in der Genitalregion und am Bauchnabel vorkommt.

Bei Kindern sind diese Drüsen weitgehend inaktiv, weil sie erst in der Pubertät ih-

re volle Funktionstüchtigkeit erreichen, trotzdem weist die Hautflora von Kinder eine höhere Artenvielfalt auf. Die Hautflora besteht weitgehend aus grampositiven Mikroorganismen, der Gattungen *Staphylococcus*, Coryneybakterien und *Streptococcus* [Madigan u. a., 2003].

3.2.3 Penetration

Penetration ist die Resorption von Substanzen über die Haut. Allgemein geht man davon aus, dass Substanzen, die ein Molekulargewicht >700 Dalton oder einem Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log Pow < -1$ und > 6 haben, die Haut nicht durchdringen [Krätke u. Platzek, 2004]. Es kommen daher nur kleinmolekulare und lipophile Substanzen in Frage, die die Hautbarriere überwinden können [Brüning u. a., 2009].

Die Penetrationfähigkeit eines Stoffes wird in vitro an Schweinehaut oder an menschlicher Haut ermittelt. Es liegen wenige Daten zur Penetrationsfähigkeit von Substanzen vor, die in der Textilindustrie verwendet werden. Krätzke und Platzek nehmen eine worst-case Penetrationsrate von 1 % an, die in Schwitzzonen auf 2 % erhöht werden kann. Für die Abschätzung der akuten Exposition mit Farbstoffen muss die Formel 2 mit dem Quotienten $\frac{PF}{KG}$ multipliziert werden (siehe Formel 4). Aus der Formel 4 ergibt sich dann durch Einsetzen der Defaultwerte (siehe Tabelle 4) die Formel 5.

Abschätzung der akuten Exposition mit Farbstoffen:

$$EF_a = \frac{G}{100} * TG * EH * MA * \frac{PF}{KG} \quad (4)$$

mit eingesetzten Defaultwerten:

$$EF_{aD} = \frac{G}{100} * \frac{83g/kg}{Trageereignis} \quad (5)$$

Die Abschätzung der mittleren chronischen Exposition mit Farbstoffen enthält zusätzlich einen Korrekturfaktor für Tragegewohnheiten und Waschen (siehe Formel 6, 7).

Abschätzung der mittleren chronische Exposition mit Farbstoffen:

$$EF_{mi} = \frac{G}{100} * TG * EH * MA * KF * \frac{PF}{KG} \quad (6)$$

mit eingesetzten Defaultwerten:

$$EF_{\text{miD}} = \frac{G}{100} * \frac{8g/kg}{\text{Trageereignis}} \quad (7)$$

	Bechreibung	Defaultwerte, Einheiten	Bemerkung
EF _a	akute Exposition	[$\mu\text{g}/\text{kg}/\text{Trageereignis}$]	
EF _{mi}	mittlere chronische Exposition	[$\mu\text{g}/\text{kg}/\text{Trageereignis}$]	
G	Farbstoffgehalt	[%]	0,5 - 8 % möglich
TG	Textilgewicht	$10^8 \mu\text{g}/\text{m}^2$	
EH	exponierte Hautfläche	1 m ²	
MA	Migrationsanteil	0,5/100	
PF	Penetrationsfaktor	0,01	in Schwitzzonen: 0,02
KG	Körpergewicht	60 kg	bei Kindern und kleinflächig aufliegender Kleidung anpassbar
KF	Korrekturfaktor	0,01	Trage- und Waschgewohnheit

Tabelle 4: Variablen und Defaultwerte zur Abschätzung der akuten und mittleren chronische Exposition mit Farbstoffen (nach [Krätke u. Platzek, 2004])

Somit ergibt sich bei einer externen Personendosis von 5 mg (wie im Beispiel im Abschnitt 3.1.2) eine interne Körperdosis von 0,83 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Körpergewicht und eine externe Flächendosis von 0,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Dispersionsfarbstoffe, die auch Azofarbstoffe sind, haben oft ein Molekulargewicht <500 Dalton und sind lipophil, weswegen sie die Hautbarriere überwinden können. Sie diffundieren in die Hautzellen und können metabolisiert werden. Eine Resorption der Farbstoffmoleküle ist auch über die vorherige Diffusion an der Haarwurzel entlang möglich. Die Resorptionsrate von kleinmolekularen Substanzen nimmt zu, wenn die Konzentration punktuell erhöht ist [BfR, 2007].

3.3 Verstoffwechslung der Farbstoffe

Die Verstoffwechslung der Farbstoffe kann durch die Biotransformation oder die reduktive Spaltung der Azoverbindungen erfolgen. Bei der Biotransformation werden körperfremde Substanzen durch enzymatisch katalysierte Reaktionen biologisch inaktiviert und ihre Hydrophilie erhöht, um sie auszuschleiden. Azofarbstoffe können nach oraler Aufnahme unverändert über den Faeces ausgeschieden werden. Nach der Biotransformation werden die Metabolite der Azofarbstoffe meist renal ausgeschieden. Als Faustregel gilt, dass Moleküle mit einem Molekulargewicht < 300 Dalton über den Urin ausgeschieden werden. Moleküle, die ein Molekulargewicht > 500 Dalton aufweisen, werden meist durch die Galle in den Darm geleitet, bevor sie ausgeschieden werden.

Azoverbindungen können auf der Haut von Mikroorganismen in Arylamine gespalten werden. Vor allem die Metabolite der Azoverbindungen sind für das sensibilisierende Potential (siehe Abschnitt 3.5) der Dispersionsfarbstoffe bzw. Azofarbstoffe verantwortlich [Brüning u. a., 2009]. Neben dem sensibilisierendem Potential ist die Cancerogenität der aromatischen Amine (siehe Abschnitt 3.3.5) relevant. Diese können durch Biotransformation oder reduktive Spaltung durch Mikroorganismen entstehen.

3.3.1 Metabolismus der Azoverbindungen

Die metabolisierenden Enzyme der Cytochrom P450-(CYP-)Isoenzyme können Azoverbindungen reduzieren. Diese Enzyme kommen hauptsächlich in der Leber, aber auch in den Zellen der Haut vor. Keratinozyten und immunologisch relevante Zellen innerhalb der Haut verfügen über verschiedene CYP-Isoenzyme, die vor allem Xenobiotika metabolisieren und von diesen stark induziert werden können. Zudem können Keratinozyten zur Expression von CYP-Isoenzymen durch UV-Licht angeregt werden [Merk u. Baron, 2004].

Die wichtigsten Metabolisierungsreaktionen bei intakten Azoverbindungen sind die C-Hydroxylierung, N-Hydroxylierung und die N-Demethylierung [Brüning u. a., 2009].

Bei der C-Hydroxylierung wird eine alkoholische Gruppe am Ringsystem des aromatischen Amins eingeführt. Danach wird durch eine Konjugationsreaktion die Hydrophilie erhöht und der Metabolit über den Urin ausgeschieden.

Bei der N-Hydroxylierung wird in der zweiten Phase die Azoverbindung mit Glucuronsäure verestert, wodurch der Phase-II-Metabolit stark hydrophil wird. Es findet auch

hierbei keine Spaltung der Azoverbindung statt, wodurch sich das Molekulargewicht erhöht und die Wahrscheinlichkeit größer ist, dass die Verbindung über den Faeces ausgeschieden wird.

Bei der N-Demethylierung entfernen die CYP-Isoenzyme Methylgruppen, sofern welche vorhanden sind. Bei der nachfolgenden Konjugationsreaktion werden Hydroxy- oder Methoxygruppen an die Verbindung gekoppelt, wodurch ihre Hydrophilie wieder erhöht wird.

Darmbakterien sind in der Lage die Veresterungen der Azoverbindungen mit den Säuren zu spalten, wodurch Arylamine entstehen können.

Eine weitere Möglichkeit der Metabolisierung ist die Bildung einer instabilen Hydrazo-Verbindung ($R_1-NH-NH-R_2$), die dann reduktiv weiter in die entsprechenden Arylamine gespalten wird [Brüning u. a., 2009].

3.3.2 Spaltung der Azoverbindungen

Bei der Spaltung von Azofarbstoffen (siehe Abbildung 6) spielen funktionelle Gruppen an den Seitenketten eine Rolle. Amino- und Hydroxygruppen in ortho-Stellung (siehe

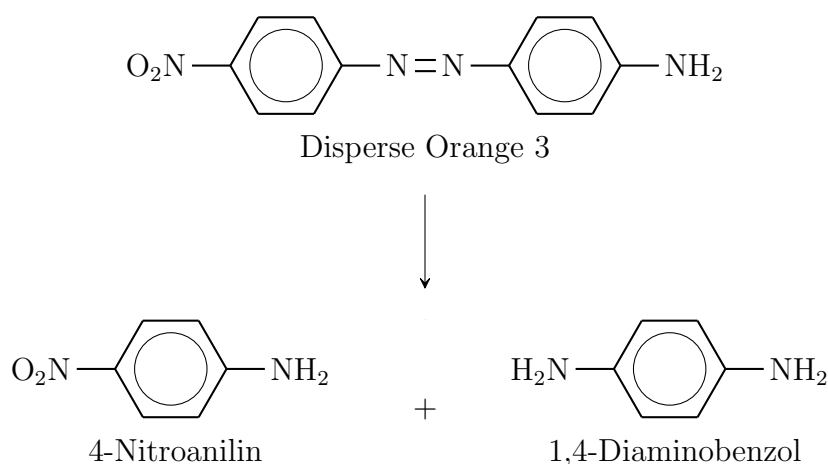


Abbildung 6: Reduktive Spaltung von Disperse Orange 3

Abbildung 7), sowie Sulfonsäure und Carboxylgruppen können die Reduktion von Azoverbindungen beeinflussen. Es werden bei Vorhandensein dieser funktionellen Gruppen eher Arylamine durch Spaltung erzeugt. Wenn jedoch funktionelle Gruppen in para-

Stellung zur Azogruppe vorliegen hemmen sie die Bildung von Arylaminen [Brüning u. a., 2009] und die Verbindungen werden metabolisiert.

Es sind 426 Azofarbstoffe bekannt, die in die 22 verbotenen Arylamine gespalten werden



Abbildung 7: Ortho- und para-Stellung an Azoverbindungen

können. 470 andere Azofarbstoffe können in andere Arylamine gespalten werden, deren Wirkung und Toxizität bisher unbekannt sind. Von diesen Azofarbstoffen können beim Abbau etwa 1100 verschiedene Arylamine entstehen, 636 davon besitzen zwei oder mehr Sulfatgruppen. Nur 127 dieser Arylamine besitzen eine CAS-Nummer, wobei von nur 62 Arylaminen toxikologische Daten vorhanden sind [Bruschweiler u. a., 2011].

Besitzen Azofarbstoffe mindestens zwei Sulfatgruppen verringert sich das toxikologische Risiko [Bürgi u. Gnehm, 2009].

Die Industrievereinigung Farbstoffe und organische Pigmente (IFOP) im Verband der chemischen Industrie hat eine Liste veröffentlicht, in denen Azofarbstoffe, die in krebs-erzeugende Amine gemäß der TRGS 614 spalten können, aufgeführt sind. In dieser Liste geht man von den verbotenen Diazokomponenten bei der Herstellung aus und betrachtet nicht die möglichen entstehenden Komponenten bei der Biotransformation. Auf dem Weltmarkt sind acht Dispersionsfarbstoffe erhältlich, die in die verbotenen 22 Arylamine spalten können:

- Disperse Orange 60
- Disperse Orange 149
- Disperse Red 151
- Disperse Red 221
- Disperse Yellow 7
- Disperse Yellow 23

- Disperse Yellow 56
- Disperse Yellow 218

Insgesamt enthält die Liste 214 Farbstoffe. Die Unternehmen, die in der Industrievereinigung vertreten sind, stellen diese Farbstoffe laut Selbstaussage nicht mehr her und vermarkten sie auch nicht.

Die Liste führt zusätzlich Azofarbstoffe, die auf dem Weltmarkt nicht erhältlich sind. Unter diesem Punkt sind 261 Azofarbstoffe gelistet. Auf ihr finden sich keine Dispersionsfarbstoffe [IFOP, 2001]¹³.

3.3.3 Orte der Verstoffwechslung

Keratinocyten, die Mikroflora der Haut, die Leber und die dort vorhandenen Darmbakterien können Azoverbindungen verstoffwechseln.

Haut Die Keratinocyten in der Haut enthalten CYP-Isoenzyme und können somit Azoverbindungen reduktiv aber auch oxidativ metabolisieren. Meistens diffundieren kleinemolekulare lipophile Azoverbindungen in die Epidermis, bevor sie von Mikroorganismen reduktiv gespalten werden [Brüning u. a., 2009].

Die Mikroorganismen der Haut sind in der Lage Azoverbindungen reduktiv zu spalten. Es sind zwei Reduktase-Systeme bekannt, die unter aeroben und anaeroben Bedingungen Azoverbindungen reduktiv spalten können. Platzek und Lang haben die Freisetzung aromatischer Amine aus Disperse Orange 3 untersucht [Platzek u. Lang, 2002] und festgestellt, dass eine effektive Azospaltung von Disperse Orange 3 aus Textilien mit dem Bakterienstamm *Staphylococcus epidermis* erfolgt. Es wurden auch andere Hautbakterien-Isolate untersucht, die gleichfalls in der Lage sind Azoverbindungen reduktiv zu spalten [Platzek u. a., 2001]. Bei dem Versuch von Platzek und Lang wird deutlich, dass es eine Korrelation von Anzugsdichte und Umsetzungsaktivität des Farbstoffes gibt. Es konnte gezeigt werden, dass ein Anteil von etwa 10 % des migrierten Farbstoffs in Arylamine gespalten wird.

¹³http://www.tegewa.de/uploads/media/2001_Azofarbstoffe_gemaess_TRGS_614.pdf

Im anaeroben Milieu wird die oxidative Metabolisierung gehemmt und die Azoverbindungen werden reaktiv gespalten. Auf der Haut können durch Hydroxylierung polare Verbindungen entstehen, die leichter in die Haut diffundieren können. Wenn sie schließlich in der Leber in Arylamine gespalten werden, müssen sie nicht mehr den bei der Herstellung eingesetzten Arylaminen entsprechen [Brüning u. a., 2009].

Leber Die Leber gehört mit zu den größten Organen des Menschen und enthält eine hohe Konzentration an metabolisierenden Enzymen. In diesem Organ werden Xenobiotika metabolisiert und entgiftet. Im entero-hepatischen Kreislauf werden die Xenobiotika in der Leber metabolisiert und über die Galle in den Dünndarm abgegeben. Wenn die Lipophilie des Metaboliten noch ausreichend hoch ist, kann er in die Pfortader rückresorbiert werden und in den Blutkreislauf gelangen, wodurch der Metabolit wieder in die Leber transportiert wird. Dieser Kreislauf wird so lange durchlaufen bis der Metabolit ausgeschieden wird.

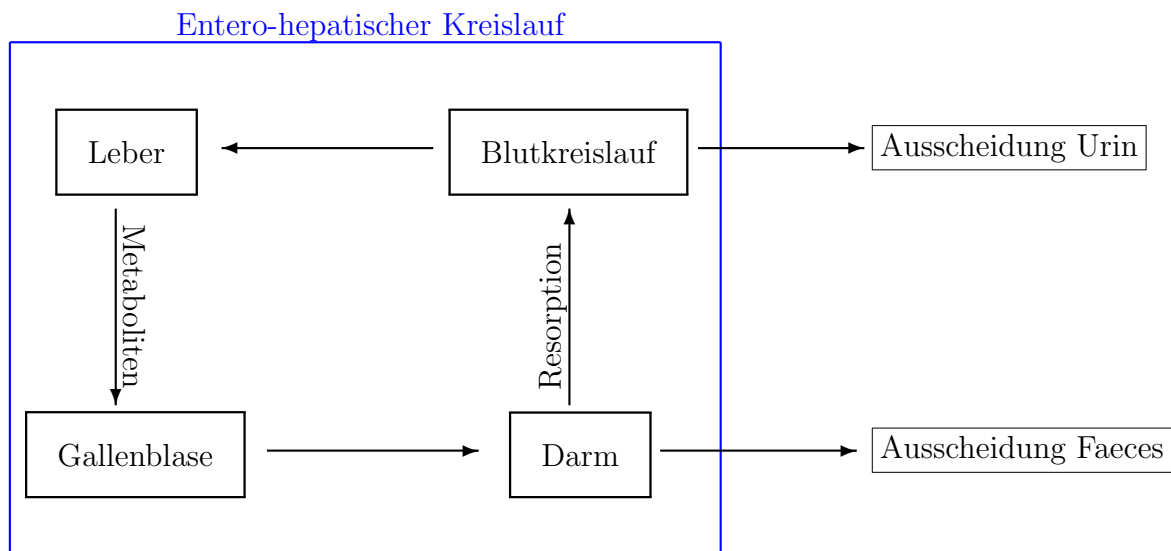


Abbildung 8: Entero-hepatischer Kreislauf

Gastrointestinaltrakt (GIT) Der GIT bezeichnet den Magen-Darm-Trakt, in dem Mikroorganismen Metabolite der Azoverbindungen und die Azoverbindungen reaktiv spalten können. Bei kleinen Kindern und Säuglingen besteht die Gefahr der oralen Aufnahme von Farbstoffen, indem sie durch Speichelabgabe den Farbstoff von der Kleidung

lösen und diesen wieder aufnehmen [Brandt, 2008]. Bei der oralen Aufnahme von Azofarbstoffen muss der Farbstoff nicht resorbiert und metabolisiert werden. Es ist die Ausscheidung über den Faeces möglich. Es konnten 17 Mikroorganismen im GIT bestimmt werden, die Azoverbindungen reduktiv spalten können [Brüning u. a., 2009]. Die gebildeten Arylamine können rückresorbiert werden und in der Leber metabolisiert werden. Metabolite, die nach der Biotransformation in der Leber über die Galle ausgeschieden werden, gelangen in den GIT.

3.3.4 Metabolismus der Arylamine

Arylamine werden durch eine N-Acetylierung biologisch inaktiviert. Als übertragendes Agens dient dabei das Acetyl-Coenzym-A, welches das Amin hydrolysiert. Zwischen den Aminen und Amiden stellt sich ein Gleichgewicht ein, weil die Amidasen die eingeführten Acetylgruppen wieder abspalten. Die Gleichgewichtsreaktion ist jedoch stoff- und speziesabhängig [Dekant u. Vamvakas, 1994].

Eine Übersicht der Biotransformation von Arylaminen ist im Anhang in der Abbildung 14 dargestellt.

Arylamine werden innerhalb des Körpers durch das Enzym N-Acetyltransferase in ein Acetamid (im Falle Anillin: Acetanilid) umgewandelt, welches renal ausgeschieden wird. Das Acetamid kann aber auch über einen Nebenpfad durch die CYP-450-Isoenzyme weiter oxidiert werden, wobei eine OH-Gruppe in p-Stellung eingeführt wird. Nach einer weiteren Umwandlung wird das Endprodukt renal ausgeschieden.

Der Hauptpfad der Biotransformation von Arylaminen wird durch die N-Acetyltransferase bestimmt. Manche Menschen sind schnelle Acetylierer, wodurch Arylamine im Hauptpfad abgebaut werden können und keine Giftungsreaktion statt findet. Wenn ein Mensch durch seine genetische Disposition zu den langsamen Acetylierern gehört, so wird bei der Metabolisierung des Arylamins häufiger der Nebenpfad eingeschlagen, bei dem DNA-Addukte und Met-Hämoglobin gebildet werden kann.

Es gibt aber noch einen zweiten Nebenpfad, bei dem das Arylamin am Ring hydroxyliert wird. Die entstehenden Produkte werden aber über den Urin ausgeschieden und stellen für die Gesundheit keine Gefahr dar.

Bei dem Nebenpfad, in dem auf zwei Wegen eine Giftung statt finden kann, wird das Arylamin zu einem N-Hydroxylarylamin oxidiert. In saurem Milieu, welches in der Blase vorherrscht wird ein Arylnitrenium-Ion gebildet, welches unter Bildung eines DNA-

Adduktes reagieren kann. Das Ion ist ein ultimatives Cancerogen, welches durch eine Konjugationsreaktion mit Guthation entgiftet werden kann.

Das N-Hydroxylarylamine muss nicht in der Leber weiter entgiftet werden. Es kann in die Blutbahn gelangen, wo es in den Erythrozyten zu einem Nitrosobenzol reagiert. Das dabei gebildete Met-Hämoglobin steht dann nicht mehr zum Transport von Sauerstoff bereit. Die Symptome der Met-Hämoglobinämie ähneln den Symptome der Kohlenmonoxidvergiftung. Der normale Met-Hämoglobinspiegel liegt bei 1 - 2 %. Wenn er auf 10 % ansteigt können Zyanosen auftreten, die sich in blau verfärbten Lippen, Nase, Ohren und Nagelbetten äußern. Bei einem weiteren Anstieg des Met-Hämoglobinspiegels auf 40 % zeigen sich als Symptome Schwäche, Schwindel und leichte Atemnot. Bei einer weiteren Erhöhung auf 80 % kann der Tod eintreten.

Man kann nicht davon ausgehen, dass eine ausreichende Anzahl von Molekülen über die Kleidung übertragen wird, sodass die Met-Hämoglobinbildung die Gesundheit beeinflussen kann. Zudem spielt die Met-Hämoglobinbildung nur eine Rolle bei monozyklischen Arylaminen. Bei bicyclischen Arylaminen spielt die Met-Hämoglobinbildung keine Rolle [UBA, 2011a].

3.3.5 Cancerogenes Potential der Arylamine

Im Jahre 1895 stellte Rehn den Zusammenhang zwischen aromatischen Aminen und Harnblasenkrebs her. Erst später stellte sich heraus, dass die Verunreinigung mit Arylaminen (2-Naphtylamin, Benzidin und 4-Aminodiphenyl) und nicht das Anilin für das Auftreten von Harnblasenkarzinomen verantwortlich ist [UBA, 2011a].

25 % der Blasen-tumore sind auf die berufliche Exposition mit Arylaminen zurückzuführen, wobei die mittlere Latenzzeit von o-Toluidin bei 32 Jahren liegt. Die Harnblase ist eindeutig als Zielorgan nachgewiesen, weil dort der saure pH-Wert für die Bildung des Arylnitrenium-Ions verantwortlich ist. Die Bildung des DNA-Addukts ist für das cancerogene Potential der Arylamine verantwortlich. Es wird in Deutschland seit dem Jahr 1960 auf 2-Naphtylamin bei der Herstellung von Azofarbstoffen verzichtet. Die Verwendung und Vermarktung von Azofarbstoffen auf Benzidinbasis fand in der deutschen chemischen Industrie bis ins Jahr 1971 statt. Im Jahr 1974 beschloss auch die ETAD auf die Produktion und Vermarktung von Benzidin-farbstoffen zu verzichten [DGUV, 2011]. In einem von der EU geförderten Projekt wurde die Mutagenität von 281 Farbstoffen untersucht (siehe Abbildung 9), wobei auch Daten von den Herstellern bezogen werden

konnten. 14 Farbstoffe wurden als mutagen eingestuft. Für ein Viertel der Farbstoffe konnte die Mutagenität, mangels Daten, nicht zweifelsfrei belegt werden. Es wird geschätzt, dass 10 % der eingesetzten Farbstoffe als problematisch anzusehen sind [Schneider u. a., 2004].

Im Rahmen des Bundesweiten Überwachungsplanes (BÜp) werden Bedarfsgegenstände

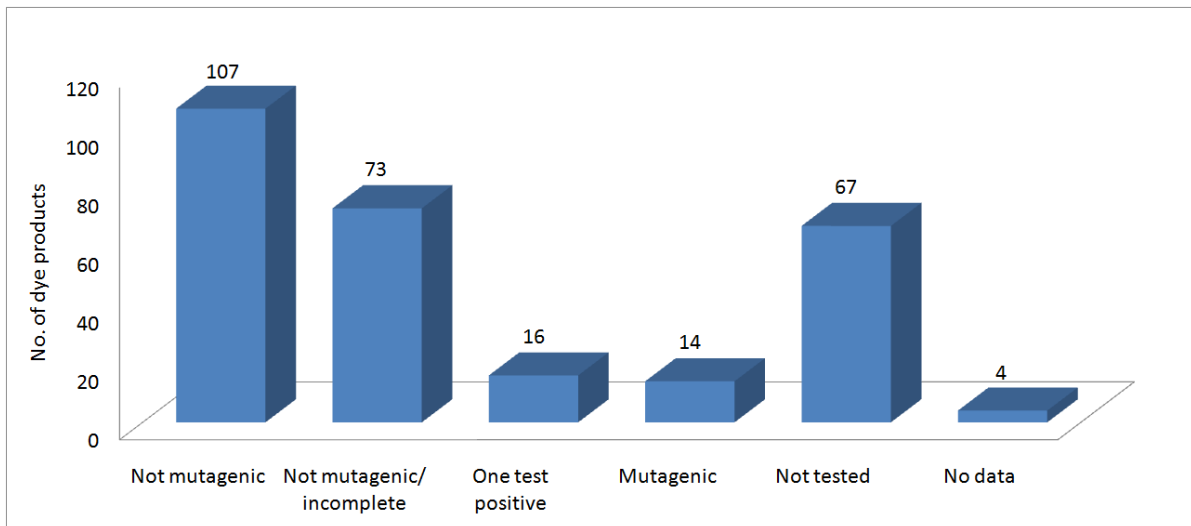


Abbildung 9: Wissensstand zur Mutagenität von Farbstoffen (nach [Schneider u. a., 2004])

auf ihre Inhaltsstoffe und die Einhaltung der gesetzlichen Regelungen überprüft. Dazu wurden im Jahr 2007 Azofarbstoffe in Bekleidungstextilien aus Leder in den Farben rot, blau oder schwarz untersucht. Es wurden 250 Proben auf 19 verschiedene Arylamine untersucht. Bei 25 Textilien (10 % der Gesamtproben) liegt die Konzentration von aromatischen Aminen über dem Grenzwert von 30 ppm. Es wird empfohlen, diese Untersuchung später zu wiederholen [Brandt, 2008].

Bei einer Untersuchung vom Institute for Health and Consumer Production wurde im Jahr 2008 eine Studie zum Vorkommen von verbotenen Azofarbstoffen in Textilien durchgeführt. Dazu wurden 116 Proben aus 24 Mitgliedstaaten der EU mit den in der EU vorgeschriebenen Methoden auf die verbotenen Arylamine untersucht. Drei der untersuchten Textilien (2,6 % der Gesamtproben) enthielten mehr als 30 ppm Arylamine. Bei 10 weiteren Proben konnten verbotene Arylamine in Konzentrationen <30 ppm nachgewiesen werden. 21 Proben enthielten nicht cancerogene Arylamine, die oft in einer Konzentration >30 ppm und selten >100 ppm enthalten waren [Piccinini u. a., 2008].

3.4 Hautunverträglichkeiten

Unverträglichkeiten, die aus dem Tragen von Textilien resultieren, werden Textildermatitis genannt. Es gibt die irritative Textildermatitis und die allergische Textildermatitis [Rouette, 2003a]. Dermatitis bezeichnet in der Dermatologie die akut auftretende entzündliche Reaktion der Haut, wobei das Ekzem für die subakute und chronische Form steht. Im englischen Sprachgebrauch werden diese beiden Worte jedoch synonym verwendet [Buhles, 2011].

Die irritative Kontaktdermatitis wird durch physikalische oder toxische Reizungen verursacht.

Die allergische Textildermatitis ist eine Überempfindlichkeitsreaktion, der eine Sensibilisierung vorausgegangen sein muss. Dabei kann man zwischen dem Soforttyp (anaphylaktische Reaktion) und dem Spättyp (Kontaktallergie) unterscheiden, wobei der Spättyp häufiger auftritt [Rouette, 2003a].

Eine Pseudoallergie ist ebenfalls möglich, die sich klinisch wie eine Soforttypallergie äußert. Bei der Pseudoallergie kann keine Aktivierung des Immunsystems nachgewiesen werden.

3.4.1 Irritative Textildermatitis

Die irritative Textildermatitis wird durch physikalische oder toxische Reize verursacht und kann sich in einer großen Vielfalt und unterschiedlicher Intensität äußern. Die Reaktion kann sich in leichtem Kribbeln, über extremen Juckreiz, bis hin zur Bildung von Entzündungen und Ekzemen äußern. Die Mechanismen, die durch den Kontakt mit irritativen Substanzen zu einer Entzündung führen, sind noch nicht abschließend aufgeklärt [Levin u. Maibach, 2002]. Nach der Penetration des Farbstoffs, oder seiner Spaltprodukte, werden die Keratinocyten durch die Bindung des Xenobiotikas an die Zellen aktiviert, was zu einer Freisetzung von Entzündungs-Botenstoffen führt, die auch das Immunsystem aktivieren können [Lonsdorf u. Enk, 2009]. Es gibt Körperstellen, an denen sich die Ekzeme gehäuft zeigen (siehe Abbildung 10). Es sind besonders schweißdrüsenreiche und feuchtwarme Hautregionen betroffen [Rouette, 2003a]. Bei der Ausbildung eines Ekzems kann eine Dosis-Wirkungsbeziehung in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit dem Xenobiotika und der Hautbeschaffenheit aufgestellt werden. Irritative Ekzeme sind meist auf den Ort des Kontaktes mit der auslösenden Substanz beschränkt, wobei eine

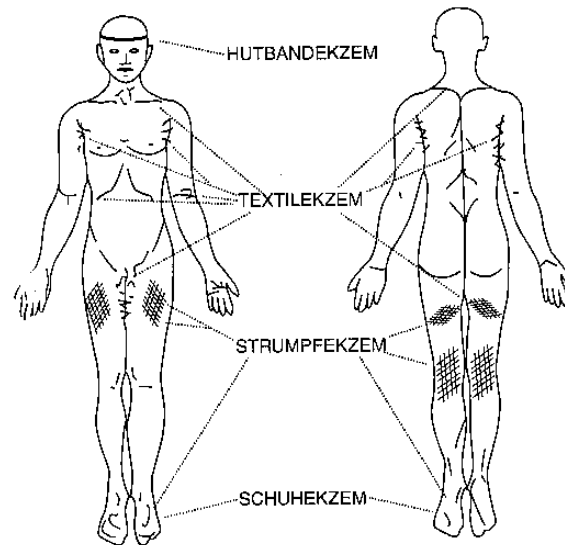


Abbildung 10: Häufige Verteilung von Ekzemen
[Rouette, 2003a]

Vielzahl von Einflüssen für das Auftreten eines Ekzems bedeutsam sind. So spielt die Barrierschädigung der Haut eine entscheidende Rolle, die durch Beanspruchung, mangelnde Hautpflege und mangelnden Hautschutz begünstigt wird. Beim Auftreten eines Ekzems ist die Barrierefunktion der Haut herabgesetzt und es kann zu einer Sensibilisierung kommen (siehe Abbildung 11). Die Unterscheidung eines irritativen Ekzems von einer allergischen Kontaktdermatitis ist diagnostisch schwierig [Niebuhr u. a., 2011], weil die Morphologie beider Arten sehr ähnlich ist.

Besonders betroffen sind Atopiker, also Menschen mit besonders empfindlicher Haut, die meist eine genetische Disposition vorweisen. Bei Atopikern sind irritative Ekzeme begünstigt, weil die Haut oft trocken und eine pH-Wert-Verschiebung von 5,0 auf 5,5 aufweist. Kleinmolekulare Substanzen können besser in die Haut penetrieren, wobei viele Atopiker auch polysensibilisiert (≥ 3 epikutane Sensibilisierungen) sind. Von einer atopischen Dermatitis sind in Deutschland 1-3 % der Erwachsenen betroffen. Bei Kindern liegt die Prävalenz bei 10-15 % [Niebuhr u. a., 2011].

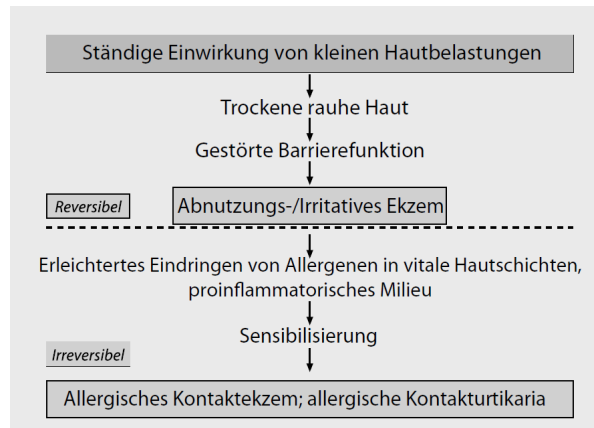


Abbildung 11: Phasenekzem [John u. Wehrmann, 2012]

3.4.2 Allergische Textildermatitis

Eine Allergie ist eine Überempfindlichkeitsreaktion, die durch Textilfarbstoffe hervorgerufen werden kann. Dabei wird angenommen, dass nicht die Farbstoffe zu einer Sensibilisierung führen, sondern ihre Spaltprodukte [Brüning u. a., 2009].

Kleinmolekulare, hochreaktive Substanzen, die kleiner als 1000 Dalton sind werden in der Immunologie Haptene genannt. Sie sind zu klein, um vom Immunsystem erkannt und bekämpft zu werden, können aber wegen ihrer Größe in die Haut penetrieren. Haptene binden kovalent an Oberflächenstrukturen der Zellen, die in der Epidermis oder Dermis zu finden sind. Dort wird dann durch die Wechselwirkungen von Immunsystem und Haptene eine Reaktion ausgelöst, die sich in Ekzemen, Nesselsucht (Urtikaria), Knötchen- und Blasenbildung, Nässen, Schuppung, Rötung oder einem Juckreiz äußern können [Rouette, 1995a]. Kontaktallergien gehören nach der Einteilung von Gell und Coombs zu einer immunologischen Reaktion des Typs IV. Dies ist im Gegensatz zu den anderen Allergietypen eine T-Zell-vermittelte allergische Spätreaktion, die nicht durch Immunoglobine verursacht wird.

Das allergische Kontaktekzem kann sich klinisch nach 48-72 Stunden äußern, wobei das Maximum der Reaktion auch erst nach 96 Stunden erreicht werden kann. Wenn ein kurzfristiger Kontakt zum Allergen besteht, heilt das Ekzem meist innerhalb von 2-3 Wochen ab. Wenn das Allergen weiter auf der Haut verbleibt, kann Streuung auftreten und die Heilung verzögert werden [Kienast, 2011].

Die Typ I Reaktion ist eine durch Immunoglobine (IgE) vermittelte Reaktion und tritt auch bei Heuschnupfen auf. Es vergehen nur Sekunden oder Minuten vom Kontakt mit

dem Allergen bis zur allergischen Reaktion, wobei sich die Reaktion in der Urtikaria äußern kann. Bevor eine allergische Reaktion hervorgerufen werden kann, muss die Sensibilisierung erfolgt sein.

3.4.2.1 Sensibilisierung Das Sensibilisierungsvermögen beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes eine Allergie auszulösen. Die Sensibilisierung ist abhängig von der Intensität des Kontaktes und dem Sensibilisierungsvermögen des Stoffes [AGS, 1999]¹⁴.

Kleinmolekulare Substanzen, die in die Haut penetrieren, aktivieren die dendritischen Zellen und wandern durch die efferenten (ableitenden) Lymphgefäße zum regionalen Lymphknoten. Dort findet eine Interaktion mit naiven T-Lymphozyten statt, die sich teilweise weiter zu T-Gedächtniszellen differenzieren. Andere T-Zellen rezirkulieren im Blut, in die Lymphgefäße und in die Haut hinein. Die Phase der Sensibilisierung verläuft ohne klinische Konsequenz. Folgende Schritte sind für eine Sensibilisierung nötig:

1. Penetration des Haptens
2. Hapten-Proteinbindung
3. Aktivierung Langerhans-Zellen
4. Aktivierung von T-Lymphozyten
5. Vermehrung haptenspezifischer T-Effektorzellen
6. Rezirkulation der Effektorzellen

Als erstes muss der Hapten in die Haut penetrieren. Dort bindet der Hapten an körpereigenes Protein und bildet ein Hapten-Protein-Komplex (Vollantigen), der als körperfremd erkannt werden kann. Die Langerhans-Zellen werden durch den Kontakt mit dem Vollantigen aktiviert, und wandern durch die lymphatischen Gefäße in die Lymphknoten. Während der Wanderung differenzieren und reifen die Langerhans-Zellen, um in den Lymphknoten eine Antigenpräsentation gegenüber den T-Zellen zu vollziehen. Aktivierte Langerhans-Zellen bilden verschiedene Interleukine (Botenstoffe), die wiederum die angrenzenden Zellen anregen Interleukine zu bilden. Diese Signalkaskade betrifft auch

¹⁴http://www.gewerbeaufsicht.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/16495/5_540.pdf

die Keratinozyten, die für die Entzündungsreaktion zuständig sind. Das Hapten bindet an die MHC-Moleküle (Major Histocompatibility Complex) an der Oberfläche der Langerhans-Zellen. Die naiven T-Lymphozyten im Lymphknoten können daher das Antigen erkennen und werden aktiviert. Durch die Aktivierung findet eine klonale Vermehrung der gebildeten haptenspezifischer T-Effektorzellen statt, die sich aus den T-Lymphozyten differenziert haben. Die T-Effektorzellen wandern aus den Lymphknoten durch die lymphatischen Gefäße in die Blutbahn, wo sie dann zwischen der Haut und den Lymphgefäßen rezirkulieren können. Des Weiteren werden Gedächtniszellen gebildet, die bei einer erneuten Penetration des Haptens diesen erkennen und aktiviert werden.

3.4.2.2 Auslösephase Bei einer erneuten Penetration des Haptens in die Haut werden die Keratinocyten aktiviert oder geschädigt, wodurch sie Botenstoffe aussenden, die eine Entzündung signalisieren. Die Botenstoffe setzen eine Signalkaskade in Gang, die auch die Adhäsionsmoleküle in den oberen Hautschichten betreffen. Die immunologisch relevanten Zellen sind dadurch in der Lage in die Haut zu migrieren. Der Hapten wird von Langerhans-Zellen, oder anderen in der Haut befindlichen Zellen aufgenommen, um sie den spezifischen T-Lymphozyten zu präsentieren. Die Keratinozyten sind die Zielzellen der T-Lymphozyten. Sie werden von ihnen durch verschiedene Enzyme zerstört (Apoptose). Zudem werden Proteine von der Zelloberfläche der Keratinocyten abgespalten, die für den Zusammenhalt der Zellen verantwortlich sind. Die Zellen können sich voneinander lösen und stellen keinen Zellverband mehr dar, wodurch die Barrierefunktion der Haut herabgesetzt wird. Die noch auf der Haut befindlichen Xenobiotika können dadurch leichter in die Haut penetrieren.

Bei der Typ-I-Reaktion (Soforttyp) sind zusätzlich IgE an der Reaktion beteiligt. Diese sind meist zellgebunden und befinden sich auf den Langerhans-Zellen, sowie den Mastzellen und Granulozyten. Wenn das Hapten an das IgE bindet, dann schüttet die Mastzelle Histamin aus. Histamin ist ein Botenstoff in der Entzündungsreaktion und sorgt für eine verstärkte Durchblutung der betreffenden Region, wodurch mehr immunologisch relevante Zellen in die betreffenden Hautregionen eindringen können. Es wird vermutet, dass regulatorische T-Zellen im Lymphknoten gebildet werden, die für die Regulation und Beendigung der Entzündungsreaktion verantwortlich sind. Diese Vorgänge sind aber noch nicht vollständig verstanden [Martin, 2011].

Die Utikaria kann eine allergische Reaktion vom Soforttyp sein, aber auch auf pseudoallergischem Weg ausgelöst werden. Besonders häufig tritt die Utikaria bei Atopikern auf.

Die Aufklärungsquote der chronischen Urtikaria ist gering, weil sehr viele verschiedene Einflüsse die Reaktion hervorrufen können [John u. Wehrmann, 2012]. Bei der akuten Urtikaria kann die Ursache durch eine spezielle Diät ermittelt werden. Es sind nicht immer nur die Chemikalien in den Textilien Auslöser für diese Art der Reaktion. Es können auch oral oder inhalativ aufgenommene Stoffe zu dieser Reaktion des Körpers führen. Wenn ein Patient eine sofortige Reaktion auf ein Kleidungsstück zeigt, besteht die Möglichkeit den Allergieauslöser sofort wieder zu meiden, was auch die wichtigste Maßnahme darstellt [Glossmann u. Hofmann, 2007].

3.5 Sensibilisierende Farbstoffe

1-2 % der Kontaktallergien in Deutschland werden laut BfR durch Textilien verursacht [BfR, 2007], wobei die Farbstoffe die bedeutendste Gruppe ausmachen. Auf Dispersionsfarbstoffe sind etwa zwei Drittel der textilbedingten Allergiefälle zurückzuführen [BfR, 2006]. Sichere epidemiologische Aussagen zur Verbreitung und Auslösung von farbstoffbedingten Allergien sind auf Grund der geringen Datenlage nicht möglich [Platzek u. a., 2001]. In den 70er Jahren wurde die sogenannte „Strumpffarbenallergie“ beobachtet, bei der die Farbstoffe allergischen Reaktionen, vorwiegend bei Frauen, auslösten. Hier war nicht, wie anfangs gedacht, das Nylon als Faser für die Reaktionen verantwortlich, sondern die Dispersionsfarbstoffe. Bis heute sind nur ca. 20 Fälle bekannt, in denen Nylon eine echte Allergie ausgelöst hat [Kalcklösch u. Wohlgemut, 2000]. In den 90er Jahren wurden dann das Phänomen der „Leggingsallergien“ beschrieben [Platzek u. a., 2001], bei der die Dispersionsfarbstoffe als Ursache ausgemacht werden konnten.

3.5.1 Dispersionsfarbstoffe

Die Anzahl der als sensibilisierend eingestuften Dispersionsfarbstoffe variiert je nach Veröffentlichung. Kalcklösch listet 33 Dispersionsfarbstoffe mit sensibilisierendem Potential auf, von denen 12 zu den Azofarbstoffen gezählt werden [Kalcklösch u. Wohlgemut, 2000].

Bei Hatch werden 32 Dispersionsfarbstoffe genannt, bei denen 12 Dispersionsfarbstoffe zu den Azofarbstoffen gezählt werden [Hatch, 2003].

Die als sensibilisierend eingestuften Dispersions- und Azofarbstoffe bei Kalklösch und Hatch gleichen sich. Bei beiden Veröffentlichungen ist anzumerken, dass Farbstoffe ohne C.I.-Nummer gelistet sind. Bei ihnen ist die chemische Struktur unbekannt, weswegen sie nicht in eine chemische Klasse eingruppiert werden können. Die Eingruppierung erfolgte nach den veröffentlichten Daten von Kalklösch.

Das BfR bezeichnet 49 Farbstoffe als sensibilisierend, von denen zwei Drittel Dispersionsfarbstoffe sind und die Eigenschaft einer guten Hautpenetration besitzen. Das BfR stellt eine Liste mit 8 Dispersionsfarbstoffen auf, die beim Färben nicht mehr verwendet werden sollten (siehe zweite Spalte in Tabelle 5) [Brüning u. a., 2009; BfR, 2007]. Zwei dieser Farbstoffe werden in die Klasse der Antrachinonfarbstoffe eingeteilt und deswegen in Tabelle 5 nicht aufgeführt. In der Tabelle 5 werden die gelisteten Dispersions- und Azofarbstoffe von Kalklösch und Hatch, sowie dem BfR vergleichend dargestellt. Die

Tabelle 5: Vergleichende Darstellung von sensibilisierenden Dispersions- und Azofarbstoffen (nach [Kalklösch u. Wohlgemut, 2000], [Hatch, 2003], [BfR, 2010])

sensibilisierende Dispersions- und Azofarbstoffe nach Hatch und Kalklösch	Dispersions- und Azofarbstoffe die laut BfR nicht mehr verwendet werden sollten
Yellow 3 Yellow 4	Yellow 3
Red 1 Red 17	Red 1
Blue 102 Blue 106 Blue 124	Blue 106 Blue 124
Black 1 Black 2	
Orange 1 Orange 3 Orange 76	Orange 3 Orange 37/76

meisten Kontaktallergene benötigen wiederholten und lange andauernden Kontakt mit der Haut, um eine Sensibilisierung hervorzurufen [Kienast, 2011], wobei vor allem die Metabolite oder Spaltprodukte und nicht die Farbstoffe selbst für die Auslösung einer Allergie verantwortlich sind [Brüning u. a., 2009].

Disperse Blue 106/124 ist ein bekanntes Allergene in Textilien. Es ist um den Faktor 1000 sensibilisierender als die anderen acht Dispersionsfarbstoffe, die laut BfR nicht mehr zum Färben von Textilien verwendet werden sollten [BfR, 2010]. In den Jahren 2003-2006 zeigten 1,6 % der Probanden positive Befunde auf das Farbstoffgemisch. Bis zum Jahr 2007 gab es für Testserien nur ein Gemisch beider Farbstoffe mit unbekannter prozentualer Zusammensetzung. Seit 2007 sind die beiden Farbstoffe einzeln erhältlich. Bei Testserien, die 2007/2008 mit den Einzelsubstanzen durchgeführt wurden, zeigten sich jeweils 0,6 % positive Befunde bei den Probanden.

Substanzen werden nach den Kriterien des Informationsverbunds Dermatologischer Kliniken (IVDK) in der Standardreihe geführt, wenn die Anzahl der positiven Befunde 1 % übersteigt. So sind beide Farbstoffe nicht mehr in der Standardreihe für Epikutantestungen enthalten. Im Allgemeinen wird ein Rückgang der Kontaktallergie verzeichnet, was auf den Verzicht der Hersteller auf Disperse Blue 106/124, aber auch auf Änderungen der Testreihe zurückgeführt werden kann [BfR, 2010]. Positive Reaktionen auf Disperse Blue 106/124 können mit dem Tragen bunt gefärbter Kleidung assoziiert werden [Niebuhr u. a., 2011]

In vielen Untersuchungen finden sich immunologische Reaktionen auf die beiden Farbstoffe, dabei ist nicht eindeutig zu klären, ob es immer Kreuzreaktionen oder eigenständige Sensibilisierungen gegenüber den beiden einzelnen Farbstoffen sind. Meist kommen beide Farbstoffe gleichzeitig vor, weswegen eine eindeutige Aussage unmöglich ist [MAK Collection].

Die Sensibilisierung durch einen Farbstoff oder deren Spaltprodukte muss nicht durch Textilien erfolgen. Dispersions- und Azofarbstoffe werden auch in Lebensmitteln und Kosmetika eingesetzt.

Lederwaren und Textilien wurden in den Jahren 2007 und 2009 auf sensibilisierenden Dispersionsfarbstoffe überprüft.

Im Jahr 2007 wurden 301 Proben auf 16 Dispersionsfarbstoffe untersucht, die in Textilien aus synthetischem Gewebe, wie Polyester und Polyamid bestehen. In 29 Proben (9,6 % der Gesamtproben) wurden die vier sensibilisierenden Dispersionsfarbstoffe Disperse Orange 37/76 (25 Positivproben), Disperse Orange 3 (2 Positivproben), Disperse Red 1 (1 Positivprobe) und Disperse Yellow (1 Positivprobe) nachgewiesen. Es wird auf die Notwendigkeit für ein Verwendungsverbot im Rahmen des vorbeugenden Verbraucherschutzes hingewiesen [Brandt, 2008].

2009 wurde Bekleidung und Accessoires auf die Belastung mit sensibilisierenden Farbstoffen und cancerogenen Farbstoffen mit einem Gehalt >75 mg/kg untersucht (Posi-

tivproben). Dazu wurden 251 Proben auf 35 sensibilisierende Farbstoffe untersucht. Die sensibilisierenden Farbstoffe sind vorrangig in Handschuhen, Halstüchern (Schals) sowie bei Verkleidungen bzw. Masken nachweisbar. Die Dispersionsfarbstoffe Disperse Orange 37/76, Disperse Blue 3, Disperse Orange 3, Disperse Yellow 3 und Disperse Yellow 23 wurden in insgesamt 22 Proben (8,8 % der Gesamtproben) als Positivproben bewertet. Es wird geschlussfolgert, dass dieses Thema im Rahmen der amtlichen Kontrollen weiterhin verstärkt berücksichtigt werden sollte [Dombrowski, 2010].

3.5.2 Spaltprodukte

p-Phenylendiamin (PPD) (siehe Abbildung 12) gehört zu den aromatischen Aminen und wird vornehmlich über die Haut aufgenommen. Es gehört zu den häufigsten Auslösern einer allergischen Kontaktdermatitis [Brans u. a., 2009]. In Deutschland reagieren im Patch-Test 4-5 % der Testpersonen positiv auf PPD, wodurch PPD zu den 10 häufigsten Auslösern für eine Kontaktdermatitis gezählt werden kann. Der IVDK hat eine Unter-

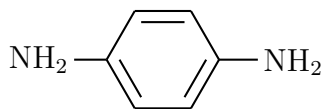


Abbildung 12: p-Phenylendiamin (PPD)

suchung durchgeführt, um zu ermitteln, worauf die PPD-Allergien zurückzuführen sind (siehe Abbildung 13). Dazu wurde einen Datenbestand von mehr als 3000 Patienten mit PPD-Sensibilisierung einbezogen und ausgewertet. Es können 22 % der Sensibilisierungen auf das Haarefärben zurückgeführt werden, wobei hier auch Berufsdermatosen bei Friseurberufen einzuordnen sind. 12 % der Fälle werden auf Leder und Textilien zurückgeführt. 23 % wiederum werden auf eine berufliche Belastung mit PPD zurückgeführt. 44 % ist als unaufgeklärter Rest deklariert [Brans u. a., 2009]. Ein weiteres Problem sind Hennafarben, die in Urlaubsorten bei Kindern eingesetzt werden. Sie sind teilweise mit PPD verunreinigt. Hier ist eine langanhaltende Exposition zu erwarten, wodurch eine Sensibilisierung und eine allergische Kontaktdermatitis folgen können [Kienast, 2011].

Strukturell ähnliche Verbindungen mit gleichen determinanten Gruppen können zu ei-

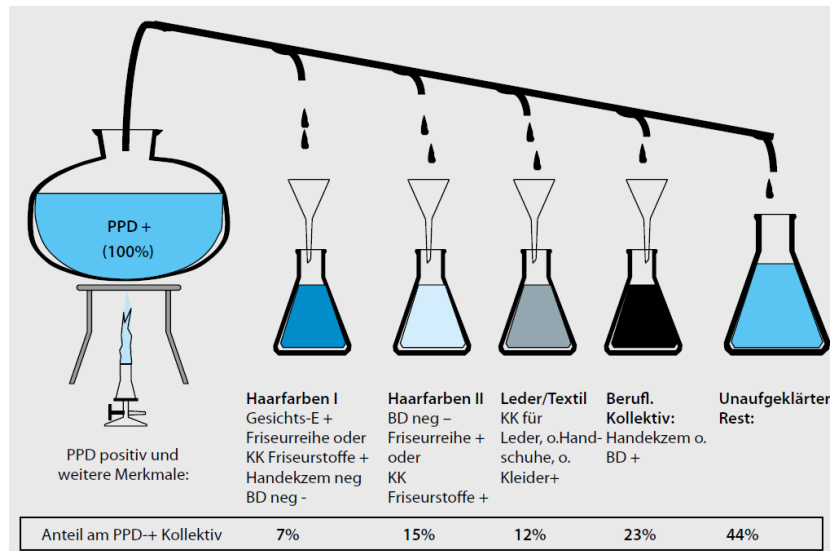


Abbildung 13: PPD-Kontaktallergie (*BD* Berufsdermatose, *Gesichts-E* Gesichtsekzem, *KK* Kontaktstoffallergie) [Schnuch u. a., 2012]

ner Kreuzallergie führen. Es werden Kreuzreaktionen beobachtet, wenn sich die Strukturen der Verbindungen ähneln. Dies tritt bei PPD besonders oft bei Aminogruppen in para-Stellung auf (Parastoffe). Dazu gehören p-Aminobenzoesäure, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, Disperse Orange 3, Dispersionse Blue 106/124 sowie einige Medikamente [Brans u. a., 2009; Platzek u. a., 2001].

4 Diskussion

4.1 Zusammenfassung

Die Bedarfsgegenständeverordnung regelt, dass Bekleidungstextilien Bedarfsgegenstände sind, wenn sie längere Zeit mit dem menschlichen Körper in Berührung kommen. Es dürfen keine Azofarbstoffe enthalten sein, die mehr als 30 ppm der festgelegten 22 Arylamine (siehe Tabelle 1) mit den vorgeschriebenen Analysemethoden freisetzen. Azofarbstoffe sind durch eine Azo-Verbindung gekennzeichnet sind ($R_1-N=N-R_2$) und werden durch Diazotierung und Azokupplung aus aromatischen Aminen hergestellt [Kurzweil u. Scheipers, 2012].

Dispersionsfarbstoffe sind nach dem Färbeverfahren benannt und werden vorwiegend für das Färben von synthetischen Fasern (z.B.: Acetat, Polyamid, Triacetat usw.) genutzt. Es sind lipophile kleinmolekulare Substanzen, die sich in der Faser lösen und keine chemische Reaktion mit den Fasern eingehen [Rouette, 1995a], weswegen sie leicht von der Faser auf die Haut migrieren können [Krätke u. Platzek, 2004]. Bezüglich der Verwendung von Dispersionsfarbstoffen gibt es keine gesetzlichen Regelungen.

Die Echtheit beschreibt die Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen äußere Einflüsse. Färbungen, die nach dem Stand der Technik durchgeführt werden, weisen meist eine hohe Echtheit auf. Bekleidungstextilien, die nicht nach dem Stand der Technik gefärbt werden, weisen meist schlechtere Echtheiten auf, was zu einer erhöhten Freisetzung von Farbstoffmolekülen führt. Die Echtheit hängt von den Farbstoffen, deren Mischung, der Faserzusammensetzung, der Färbetechnik und der Farbtiefe ab [Bürigi u. Gnehm, 2009]. Dispersions- und Azofarbstoffe, deren Spaltprodukte und Metaboliten können die Gesundheit beeinträchtigen.

Es gibt Modellrechnungen für die Exposition von Textilhilfsmitteln und Farbstoffen auf der Haut, die mit Hilfe von Messungen aufgestellt wurden [Krätke u. Platzek, 2004]. Entscheidend ist der Farbstoffgehalt der Textilien, der zwischen 0,5 - 8 % liegen kann. Für einen hellen Ton muss bei Bekleidungstextilien weniger Farbstoff für die Färbung eingesetzt werden, als bei dunklen Tönen. Es wird eine Migrationsrate von 0,5 % des Farbstoffs angenommen, wobei die Migrationsrate nach 28 Wasch- und Tragezyklen weniger als 10 % der ersten Migrationsrate beträgt [Krätke u. Platzek, 2004]. Es wird eine Penetrationsrate von 1 % des Farbstoffgehaltes angenommen, die in Schweißzonen auf 2 % erhöht werden kann. Dadurch wird deutlich, dass ein erhöhtes Risiko bei neuen, ungewaschenen Textilien besteht. Die Haut lässt kleinmolekulare lipophile Substanzen, wie Dispersionsfarbstoffe, passieren [Platzek u. a., 2001]. Zudem erhöht sich das Risiko der Exposition durch Schwitzen, weil der Schweiß für den Farbstoff ein Lösemittel ist, die Haut an diesen Stellen zusätzlich aufquillt und dadurch durchlässiger wird. Reibung kann die Freisetzung zusätzlich erleichtern.

Azoverbindungen können nach der Resorption in den Keratinozyten der Haut, in der Leber, aber auch in allen anderen Zellen des Körpers verstoffwechselt werden. Bei der Biotransformation werden funktionelle Gruppen an die intakte Azoverbindung konjugiert, um die Hydrophilie des Metaboliten zu erhöhen. So ist die Ausscheidung über den Urin möglich [Brüning u. a., 2009].

Bei dem Vorhandensein von funktionellen Gruppen in o-Stellung werden eher Arylamine durch die Biotransformation gebildet. Es sind 426 Azofarbstoffe bekannt, die in die 22

verbotenen Arylamine spalten können. Bei 470 weiteren Farbstoffen sind die möglichen Spaltprodukte bezüglich ihre Toxizität und Mutagenität noch nicht ausreichend untersucht [Bruschweiler u. a., 2011]. Zudem ist unklar welche Farbstoffe in der Industrie genutzt werden und welche Spaltprodukte durch die Biotransformation gebildet werden können. Als Spaltprodukte der Azoverbindungen werden die aromatischen Aminkomponenten angenommen, aus denen der Farbstoff hergestellt wird. Durch die Verstoffwechslung können aromatische Amine im Körper entstehen, die nicht den Komponenten bei der Herstellung entsprechen [Brüning u. a., 2009]. Verunreinigungen der Farbstofflösungen mit anderen aromatischen Aminen sind ebenfalls möglich.

Wenn mindestens zwei Sulfatgruppen in dem Azofarbstoff vorhanden sind, verringert sich die Toxizität. Es wird geschätzt, dass 10 % der eingesetzten Farbmittel als problematisch anzusehen sind [Schneider u. a., 2004].

Azoverbindungen können nach oraler Aufnahme, was bei Kleinkindern durch Speichelabgabe und Wiederaufnahme möglich ist, ohne Biotransformation über den Faeces wieder ausgeschieden werden.

Aromatische Amine können auf unterschiedlichen Pfaden metabolisiert werden. Es gibt einen Hauptpfad unter der Beteiligung des Enzyms N-Acetyltransferase (NAT-2), bei dem als Hauptprodukt ein Acetamid gebildet wird. Der Hauptpfad, mit seinen nachfolgenden Nebenpfaden, entgiftet das aromatische Amin, sodass es über den Urin ausgeschieden werden kann. Die Geschwindigkeit der Acetylierung von aromatischen Aminen ist genetisch festgelegt. Es gibt schnelle Acetylierer und langsame Acetylierer. Bei den schnellen Acetylierern wird der Großteil der aromatischen Amine durch NAT-2 acetyliert und über den Urin ausgeschieden. Bei den langsamen Acetylierern wird der Nebenpfad eingeschlagen, bei dem die Verbindung durch die CYP-450 Enzymfamilie oxidiert wird. Bei diesem Weg sind zwei verschiedene Giftungsreaktionen möglich: Die DNA-Addukt-Bildung in der Blase und die Met-Hämoglobinbildung. Das aromatische Amin wird zu einem N-Hydroxylarylamine oxidiert, welches in der Blase wegen des sauren Milieus zu einem Arylnitrenium-Ion reagiert und dann ein DNA-Addukt bilden kann. Dies kann zu Mutationen und der Bildung eines Tumors, vorwiegend in der Blase, führen. Als Quelle der Belastung des menschlichen Körpers mit aromatischen Aminen werden auch Lederwaren und Textilien angenommen [UBA, 2011a].

Die Met-Hämoglobinbildung spielt nur bei monocyclischen Aminen eine Rolle. Dabei reagiert das N-Hydroxylarylamine mit den Erythrozyten in der Blutbahn zu einem Nitrosobenzol. Das dabei gebildete Met-Hämoglobin steht nicht mehr für den Sauerstofftransport des Körpers bereit. Es wird davon ausgegangen, dass die Met-Hämoglobinbildung

durch umweltrelevante Dosen von aromatischen Aminen unwahrscheinlich ist.

Es ist eine Reduktion der Azoverbindungen in aromatische Amine durch Bakterien möglich. Die mikrobielle reduktive Spaltung von Azoverbindung ist der Hautflora, aber auch der Darmflora nachgewiesen worden. Darmbakterien können Azoverbindungen spalten, aber auch konjugierte Metabolite, wodurch aromatische Amine entstehen können. Die Verbindungen können in den Blutkreislauf rückresorbiert werden. Die Verstoffwechslung von körperfremden Substanzen ist nicht einheitlich und weist eine große Variabilität auf [Brüning u. a., 2009].

1-2 % der Kontaktallergien werden in Deutschland durch Textilien hervorgerufen, wobei der Großteil auf Farbstoffe zurückzuführen ist [BfR, 2007]. Es ist jedoch nicht nur eine allergische Reaktion des Spättyps (Typs IV nach Gell und Coombs) möglich, sondern auch eine irritative Textildermatitis, bei der vorher keine Sensibilisierung erfolgt ist. Die irritative Textildermatitis zeigt sich gehäuft an schweißdrüsenreichen und feuchtwarmen Regionen, wobei der genaue Ablauf der Entzündungsreaktion und die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Zellen nicht bekannt ist [Merk u. Baron, 2004]. Es ist diagnostisch schwierig eine irritative Textildermatitis von einer allergischen Kontaktdermatitis abzugrenzen. Ein Unterschied besteht in der Zeit des Auftretens klinischer Symptome. Bei der irritativen Textildermatitis folgt die Reaktion auf die auslösende Substanz direkt nach dem Kontakt, weswegen das Allergen schnell gemieden werden kann. Bei der Kontaktdermatitis kann das Maximum der Reaktion auch erst nach 96 Stunden auftreten [Kienast, 2011].

Es gibt zudem noch die Utikaria, die eine IgE-vermittelte allergische Reaktion des Körpers darstellt, wobei die Aufklärungsquote gering ist. Selten kann das Allergen identifiziert werden [John u. Wehrmann, 2012].

Je nach Veröffentlichung wird eine verschiedene Anzahl von Azo- und Dispersionsfarbstoffen benannt, die ein sensibilisierendes Potential aufweisen. Das BfR bezeichnet 49 Farbstoffe als sensibilisierend, von denen zwei Drittel Dispersionsfarbstoffe sind. Das BfR hat acht Dispersionsfarbstoffe benannt, die nicht mehr zum Färben von Textilien verwendet werden sollten [BfR, 2007]. Sechs dieser acht Farbstoffe sind Azofarbstoffe. In den Überprüfungen durch den Deutschen Überwachungsplan zeigt sich, dass diese Farbstoffe immer noch Verwendung finden [Brandt, 2008; Dombrowski, 2010].

Dispersionsfarbstoffe weisen Unterschiede in ihrem Sensibilisierungsvermögen auf. Disperse Blue 106/124 hat ein Sensibilisierungsvermögen, welches um den Faktor 1000 größer ist, als die anderen sieben vom BfR benannten Farbstoffe. Bei Disperse Blue 106/124 können Allergien auf das Tragen bunt gefärbter Kleidung zurückgeführt wer-

den [Niebuhr u. a., 2011]. In den Jahren vor 2007 war das Farbstoffgemisch noch in den Testserien des IVDK enthalten. Seit 2007 sind beide Substanzen einzeln erhältlich. Die unter 1 % vorkommenden positiven Befunde bei Probanden haben dazu geführt, die Farbstoffe aus der Testreihe herauszunehmen. Die Datenlage ist dadurch noch geringer geworden, wodurch keine Aussagen zu der epidemiologischen Entwicklung der Kontaktallergie gemacht werden können [Brans u. a., 2009].

Allergische Reaktionen auf P-Phenylendiamin, ein Spaltprodukt der Azofarbstoffe, ist für 12 % der Fälle auf Leder und Textilien zurückzuführen. Bei fast 50 % der Fälle konnte die Ursache nicht gefunden werden [Brans u. a., 2009]. Die Sensibilisierung muss nicht durch die getragenen Textilien verursacht werden. Azofarbstoffe werden auch in Kosmetikprodukten und Lebensmitteln eingesetzt. Kinder kommen vor allem in Urlaubsorten mit PPD in Kontakt, wenn sie sich mit Henna-Tattoos Körperstellen bemalen lassen. Es können Kreuzallergien auftreten, was durch die großen strukturellen Ähnlichkeiten der Verbindungen zu erklären ist. Bei PPD gehört Disperse Blue 106/124 und Disperse Orange 3 zu den Parastoffen, die bei einer erfolgten Sensibilisierung auf PPD auch allergische Reaktionen hervorrufen können.

4.2 Einordnung und Bewertung

Es kann nicht abschließend geklärt werden wie groß die Gefährdung durch Dispersions- und Azofarbstoffe in Bekleidungstextilien ist. Das liegt zum einen an der mangelhaften Datenlage und zum anderen an der Informationspolitik der Händler und Textilhersteller, weil nicht nachgewiesen werden kann, welche Farbstoffe für Bekleidungstextilien genutzt werden. Die Untersuchungen im Rahmen des Bundesweiten Überwachungsplanes zeigen jedoch immer wieder Grenzwertüberschreitungen der Arylamine und weisen den Einsatz von sensibilisierenden Farbstoffen nach. Die geringe Anzahl der Studien lässt aber keine Rückschlüsse auf den Anteil von problematischen Textilien zu. RAPEX listet teilweise Bekleidung auf, in denen sehr hohe Gehalte (>1000 ppm) von Arylaminen in Textilien nachgewiesen worden sind. Diese Fälle mögen Einzelfälle sein, dennoch legen sie dar, dass in der EU Textilien zu erwerben sind, die Grenzwerte erheblich überschreiten können. Wenn eine Kaufentscheidung getroffen wird, kann man dem Textil nicht ansehen, was enthalten ist oder enthalten sein könnte. Dieses Problem besteht vor allem für Allergiker, die keine Möglichkeit haben das Textil auf das Vorhandensein des Allergens vor dem Kauf zu überprüfen. Jeder Kauf ist ein Glückstreffer oder von Pech, also einer all-

ergischen Reaktion, begleitet. 10-15 % der Kinder weisen eine atopische Disposition auf und sind deswegen besonders gefährdet eine Sensibilisierung zu erleiden und mit cancerogenen Stoffen in Kontakt zu kommen.

Das cancerogene Potential von Farbstoffen wird kaum betrachtet, betrifft aber alle Konsumenten, auch wenn das Risiko als gering eingeschätzt wird, trotzdem wird ein Teil der Belastung des Menschen mit aromatischen Aminen auf Textilien und Lederwaren zurückgeführt. Das Wissen um die verbotenen Arylamine in Bekleidungstextilien ist in der Bevölkerung unzureichend. Meist werden alle Azofarbstoffe als cancerogen wirkend beschrieben. Besonders betroffen sind Kinder. Sie wachsen schnell und benötigen daher oft neue Bekleidung. Kindgerechte Kleidung ist bunt und enthält deswegen viele verschiedene Farben und somit auch Farbstoffe, was das Risiko einer Sensibilisierung erhöht. Zudem sind Kinder vor dem cancerogenen Potential der Farbstoffe zu schützen. Das Problem sind nicht nur Dispersions- und Azofarbstoffe. Es sind viele anderen Farbstoffe und Ausrüstungsmittel in Gebrauch, deren Wirkung nicht beschrieben ist. Hinzu kommt, dass keine Wechselwirkungen der eingesetzten Substanzen bekannt sind, weil sie nicht untersucht sind. Bei Dispersionsfarbstoffen sind viele als sensibilisierend eingestuft, weil sie keine chemische Bindung mit den Fasern eingehen und sich freigesetzt werden können. Deswegen wurde in der Vergangenheit ihr Sensibilisierungsvermögen untersucht. Andere Farbstoffe wurden weniger auf ihr sensibilisierendes Potential untersucht, weil man davon ausging, dass keine Migration erfolgt. [Kalcklösch u. Wohlgemut, 2000].

Das Gefährdungspotential hängt ganz entscheidend von den genutzten Farbstoffen und der Färbung ab. Wenn viel Farbstoff auf dem Textil verbleibt, dann kann auch ein erhöhter Anteil migrieren. Dies führt zu einer erhöhten Penetrationsrate, was wiederum zu einer der hier beschriebenen Wirkungen führt.

Es ist nicht möglich die Gefährdung abzuschätzen, weil die Datenlage zu gering ist. Es ist nicht zu ermitteln, wieviel Farbstoff vom Textil auf die Haut übergeht. Die meisten Textilien, die in Deutschland käuflich zu erwerben sind, werden nicht in der EU produziert. Es kann nicht abgeschätzt werden welche Qualität die Veredlung und Ausrüstung des Textils besitzt und wie viel Farbstoff sie enthalten. Man sollte jedoch alle Maßnahmen ergreifen, um sich vor einer Sensibilisierung oder dem cancerogenen Potential zu schützen, weil die verursachten Schäden irreversibel sind. Ein präventiver Ansatz ist zu verfolgen, in dem auch die Forschung zur Gesundheitsgefährdung durch Textilien integriert werden muss.

5 Schlussfolgerung und Handlungsempfehlungen

Dispersions- und Azofarbstoffe können ein cancerogenes und ein sensibilisierendes Potential besitzen. Es ist nicht möglich die Belastung mit aromatischen Aminen im Körper auf die Kleidung zurückzuführen, was auch an der Latenzzeit der aromatischen Amine liegt. Die Aufnahme von cancerogen wirkenden Substanzen muss daher so gering wie möglich gehalten werden, um das Risiko zu minimieren. Es sind keine sensibilisierenden Farbstoffe verboten, was zu jeder Zeit einen Kontakt mit sensibilisierenden Farbstoffen und daher eine Sensibilisierung durch Bekleidungstextilien ermöglicht. Es sind präventive Ansätze zu verfolgen, die das Risiko einer Sensibilisierung verringern. Es können verschiedene Adressaten für die Risikominimierung angesprochen werden. Die Forschung nimmt hierbei eine Schlüsselposition ein, um die Datenlage zu erweitern und ungesicherte Daten zu überprüfen. Der Handel muss seiner Verpflichtung auf Überprüfung der gehandelten Ware nachkommen. Die Gesetzgebung muss verschärft werden und Zuwiderhandlungen verfolgt werden. Der Kunde kann durch sein Kaufverhalten das Risiko minimieren mit potentiell sensibilisierenden oder cancerogen wirkenden Substanzen in Kontakt zu kommen.

Nachfolgend werden individuelle Handlungsempfehlungen für die verschiedenen Zielgruppen abgegeben, mit denen die Gefährdung reduziert werden kann.

5.1 Forschung

Die Datenlage zu den toxikologischen Eigenschaften der Dispersions- und Azofarbstoffe ist nicht ausreichend. Die weitere Forschung kann es ermöglichen der Gesetzgebung zuarbeiten, um die Spaltprodukte der Farbstoffe mit cancerogenem Potential in Textilien zu verbieten, was auch in der Europäischen Richtlinie vorgeschlagen wird [2002/61/EG, 2002]. Die Datenlage stützt sich weitgehend auf strukturelle Analysen der Azofarbstoffe und nicht auf Tests, die das mögliche sensibilisierende Potential auf den Menschen untersuchen. Die Schwierigkeit besteht in der großen Anzahl der zu untersuchenden Stoffe. Zudem ist nicht eindeutig zu klären, welche Dispersions- und Azofarbstoffe in der Textilindustrie genutzt werden und deswegen vorrangig untersucht werden sollten.

Die Belastung der Allgemeinbevölkerung mit aromatischen Aminen wird neben anderen Gründen auch auf Textilien und Lederwaren zurückgeführt [UBA, 2011a]. Wie groß die

Belastung durch Textilien in der Realität ist, lässt sich nicht ermitteln.

Es gibt wenige analytische Messungen, die Grenzwertüberschreitungen aromatischer Amine in Textilien ermitteln. Im Rahmen des BÜp werden Textilien auf die Inhaltsstoffe überprüft. Als Schlussfolgerung wird eine weitere Prüfung der Textilien vorgeschlagen, was auch vermehrt umgesetzt werden sollte [Brandt, 2008; Dombrowski, 2010]. Eine Überprüfung durch den Überwachungsplan sollte mit einer erhöhten Anzahl von Proben jährlich durchgeführt werden. So können auch Tendenzen in der Verwendung von gesundheitsgefährdenden Farbstoffen erkannt werden. Bei Dispersionsfarbstoffen steht das sensibilisierende Potential im Vordergrund. Es gibt wenige oder keine epidemiologischen Daten bezüglich der Kontaktallergie oder der irritativen Kontaktdermatits, die durch Dispersions- und Azofarbstoffe hervorgerufen wird. Diese Datenlage ist durch verschiedenen Maßnahmen zu erweitern.

Disperse Blue 106/124 muss in die Testreihe für Epikutantestungen wiederaufgenommen werden. Meist treten beide Farbstoffe gemeinsam auf, weswegen das Gemisch auch in den Epikutantestungen enthalten sein sollte. Ärzte sollten geschult werden, um die Identifikation des Allergens zu erleichtern und zu ermöglichen. Je länger es dauert das Allergen zu identifizieren, desto mehr wird die Lebensqualität des Patienten eingeschränkt, was vermieden werden sollte. Denn dann stellt jeder Kleidungskauf die Gefahr einer allergischen Reaktion dar. Wenn das Allergen identifiziert ist, kann durch die richtige Auswahl der Stoffe und der Färbung des Textils das Risiko der allergischen Reaktion minimiert werden.

5.2 Handel und Einzelhandel

Die Händler sollten Negativlisten aufstellen und die gelieferte Ware auch auf die Einhaltung der Vereinbarungen untersuchen. Die textile Kette ist zu verkürzen, um eine bessere Überprüfbarkeit der Zulieferfirmen gewährleisten zu können. Diese Umsetzung kann auch die Sozial- und Umweltstandards in den Produktionsländern erhöhen. Eine bessere Information der Kunden ist anzustreben. Große Modefirmen und Händler sollten offen mit den Analysen der Bekleidungstextilien umgehen. Dazu sind die Ergebnisse der durchgeführten Analysen zu veröffentlichen, wodurch das Vertrauen der Kunden gewonnen und ausgebaut werden kann. Es sollte vermieden werden, den Kunden zu suggerieren, dass keine Gefährdung durch die gehandelten Textilien ausgeht, weil sie den gesetzlichen Rahmenbedingungen entsprechen.

Bei staatlichen Überprüfungen von Textilien und bei einem Überschreiten der Grenzwerte, sollten die Händler zur Verantwortung gezogen werden. Als erstes muss eine Veröffentlichung der Analysen erfolgen, die alle erforderlichen Daten, wie Namen der Händler und Importeure und Untersuchungsergebnisse, beinhalten. Diese Informationen sollten für jeden frei zugänglich sein.

5.3 Gesetzliche Regelungen

Bekleidungstextilien sind Bedarfsgegenstände und demnach den gesetzlichen Regelungen des Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch zugeordnet. Lebensmittel nehmen innerhalb dieses Gesetzes den größten Raum ein. Den Textilien wird im Gegensatz zu den Lebensmitteln ein kleiner Raum zugeteilt, obwohl der Mensch den ganzen Tag von Textilien umgeben ist. Eine Kennzeichnung, wie bei Lebensmitteln, ist auch bei Textilien zu empfehlen. Die Kennzeichnung der Inhaltsstoffe von Bekleidungstextilien muss verbessert werden. Es sollten nicht nur die verwendeten Fasern im Etikett gekennzeichnet werden, sondern auch die eingesetzten Chemikalien, die im Textil verbleiben. Jeder Käufer hat somit eine bessere Grundlage, um seine Kaufentscheidung zu treffen. Zudem sollten Regelungen bezüglich der Herkunft des Textils für die Kennzeichnung erarbeitet werden. Dabei sollte das Land aufgeführt werden, in dem die Chemie (Farbmittel und Hilfsmittel) auf das Textil aufgebracht wird, weil die anderen Schritte innerhalb der Textilien Kette für die Gefährdung der Verbraucher weniger relevant sind. Die Forschung ist angehalten Daten bezüglich der aromatischen Amine zu erweitern, um sie in die Richtlinie 2002/61/EG der Europäischen Union aufzunehmen. Hierbei sollten auch Kinderspielzeuge, die mit Azo- und Dispersionsfarbstoffen gefärbte Textilien enthalten, mit einbezogen werden. Das BfR hat eine Liste mit acht Dispersionsfarbstoffen aufgestellt, die nicht mehr verwendet werden sollten. Diese sind nicht nur in Bekleidungstextilien, sondern auch in Spielzeugen zu verbieten. Präventive Maßnahmen sind bei Chemikalien mit sensibilisierendem Potential unbedingt zu ergreifen. Bei abgeschlossener Sensibilisierung folgt nach jedem Kontakt mit dem Allergen eine allergische Reaktion, weswegen der Kontakt vermieden werden muss. Bei Kinderkleidung sollten diese Farbstoffe vornehmlich verboten werden.

5.4 Konsument

Die Verbraucher sollten vermehrt beim Händler ihr Recht auf Information durch Nachfrage wahrnehmen. So können sie Inhaltsstoffe von Textilien ermitteln und entscheiden, ob sie dem Händler ihr Vertrauen schenken. Bei dem Kleidungskauf ist immer auf einen unangenehmen Geruch zu achten. Wenn die Bekleidungstextilien einen Geruch absondern, ist es wahrscheinlich, dass sie Chemikalien enthalten, die auch eine schädigende Wirkung auf den Körper besitzen können, dabei ist es irrelevant, ob es Farbmittel oder andere Textilhilfsmittel sind. Es ist davon abzuraten in Billigläden einzukaufen. Dem Verbraucher steht die Möglichkeit zu, Bekleidung bei verschiedenen Labels zu erwerben, die die Verwendung von bestimmten Farbstoffen und Chemikalien verbieten. Bei Allergikern, bei denen das Allergen nicht identifiziert ist, ist es ratsam, bei diesen Labels ihre Kleidung zu erwerben. Bekleidung sollte vor dem ersten Tragen gewaschen werden. Je öfter die Textilien gewaschen werden, desto mehr Farbstoff wird aus dem Textil entfernt. Bei hellen Tönen ist der Farbstoffgehalt geringer, weswegen empfohlen werden kann helle Kleidung zu bevorzugen.

Dispersionsfarbstoffe werden vorwiegend zum Färben von synthetischen Fasern verwendet. Sportbekleidung besteht oft aus synthetischen Fasern und kann daher auch Dispersionsfarbstoffe enthalten. Durch Reibung und Schweiß ergibt sich ein erhöhtes Risiko der Freisetzung der Farbstoffe, weswegen bei Textilien, die für diesen Gebrauch bestimmt sind auch ein erhöhtes Risiko besteht. Der Kunde kann durch sein Kaufverhalten das Risiko der Gesundheitsgefährdung durch Dispersionsfarbstoffe minimieren, indem vorwiegend geruchsneutrale, natürlich Fasern und Textilien in hellen Tönen gekauft werden.

Literatur

- [1007/2011 2011] 1007/2011: *VERORDNUNG (EU) Nr. 1007/2011 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 27. September 2011 über die Bezeichnungen von Textilfasern und die damit zusammenhängende Etikettierung und Kennzeichnung der Faserzusammensetzung von Textilerzeugnissen und zur Aufhebung der Richtlinie 73/44/EWG des Rates und der Richtlinien 96/73/EG und 2008/121/EG des Europäischen Parlaments und des Rates.* <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:272:0001:0064:DE:PDF>, 2011. – zuletzt abgerufen am 03.09.2012
- [2002/61/EG 2002] 2002/61/EG: *RICHTLINIE 2002/61/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 19. Juli 2002 zur 19. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates betreffend Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Azofarbstoffe).* <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:243:0015:0018:de:PDF>, 2002. – zuletzt abgerufen am 03.09.2012
- [76/769/EWG 1976] 76/769/EWG: *RICHTLINIE DES RATES vom 27. Juli 1976 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (76/769/EWG).* <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1976L0769:20060224:de:PDF>, 1976. – zuletzt abgerufen am 15.08.2012
- [AG Textilien 1997] AG TEXTILIEN: *Bericht über die 8. Sitzung des Arbeitskreises Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbstoffen.* Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) 1997
- [AGS 1999] AGS: *Sensibilisierende Stoffe.* http://www.gewerbeaufsicht.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/16495/5_540.pdf, Ausschuss für Gefahrstoffe 1999. – zuletzt abgerufen am 11.08.2012
- [BedGgstV 2011] BEDGGSTV: *Bedarfsgegenständeverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 23. Dezember 1997 (BGBl. 1998 I S.5), die zuletzt durch Artikel 5 der Verordnung vom 13. Dezember 2011 (BGBl. I S. 2720) geändert worden ist.*

- <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bedggstv/gesamt.pdf>, 2011.
– zuletzt abgerufen am 15.08.2012
- [BfR 2006] BfR: *Allergien durch verbrauchernahe Produkte und Lebensmittel*. Bundesinstitut für Risikoforschung, Stellungnahme Nr. 001/2007 vom 27.09.2006 2006
- [BfR 2007] BfR: *Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien*. http://www.bfr.bund.de/cm/343/einfuehrung_in_die_problematik_der_bekleidungstextilien.pdf, Bundesinstitut für Risikoforschung, Information Nr. 018/2007 2007. – zuletzt abgerufen am 06.09.2012
- [BfR 2010] BfR: *2. Sitzung des Ausschusses Textilien und Leder der BfR-Kommission Bedarfsgegenstände*. Bundesinstitut für Risikoforschung, Protokoll vom 19. Januar 2010 2010
- [Brandt 2008] BRANDT, P: Bundesweiter Überwachungsplan 2007. In: BRANDT, P (Hrsg.): *Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2007*. Birkhäuser Verlag Basel, 2008, S. 61–68
- [Brans u. a. 2009] BRANS, R ; SKAZIK, C ; MERK, HF ; BLÖMEKE, B: Sensibilisierung auf p-Phenylendiamin. In: *Der Hautarzt* 60 (2009), S. 26–31
- [Bürgi u. Gnehm 2009] BÜRGI, D ; GNEHM, R: *Textilfarbstoffe: Inventar, Stoffdaten und Priorisierung verwendeter Substanzen*. Friedlipartner AG 2009
- [Brüning u. a. 2009] BRÜNING, T ; KÄFFERLEIN, HU ; SLOWICKI, A: *Azofarbstoffe und deren Hautgängigkeit beim Menschen*. BGFA - Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung 2009
- [Bruschweiler u. a. 2011] BRUSCHWEILER, BJ ; KUNG, S ; BURGI, D: Toxicity of non-regulated aromatic amines which can be cleaved from azodyes used in textiles. In: *Toxicology Letters* 205 (2011), S. 98
- [Buhles 2011] BUHLES, N: Hauterkrankungen. In: *Sozialmedizinische Begutachtung für die gesetzliche Rentenversicherung*. Springer Berlin Heidelberg, 2011, S. 451–463
- [Clauss u. Clauss 2009] CLAUSS, W ; CLAUSS, C: Haut. In: *Humanbiologie kompakt*. Spektrum Akademischer Verlag, 2009 (Bachelor), S. 211–220
- [Dekant u. Vamvakas 1994] DEKANT, W ; VAMVAKAS, S: *Toxikologie für Chemiker und Biologen*. Spektrum Akademischer Verlag, 1994

- [DGUV 2011] DGUV: *Aromatische Amine: Eine Arbeitshilfe in Berufskrankheiten-Feststellungsverfahren; Report der Unfallversicherungsträger und des IFA*. Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V., 2011
- [Dombrowski 2010] DOMBROWSKI, S.: Bundesweiter Überwachungsplan 2009. In: DOMBROWSKI, S (Hrsg.): *Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2009*. Springer Basel, 2010, S. 41–44
- [Glossmann u. Hofmann 2007] GLOSSMANN, H ; HOFMANN, H: Erkrankungen und Schädigungen der Haut. In: LEMMER, B (Hrsg.) ; BRUNE, K (Hrsg.): *Pharmakotherapie*. Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 437–450
- [Hatch 2003] HATCH, KL: Textile Dyes as Allergic Contact Allergens. In: ELSNER, P (Hrsg.) ; HATCH, KL (Hrsg.) ; WIGGER-ALBERTI, W (Hrsg.): *Textiles and the Skin*. Karger, 2003 (Current Problems in Dermatology), S. 139–155
- [Hennes und Mauritz 2012] HENNES UND MAURITZ: *FAQ oft gestellte Fragen*. <https://www.hm.com/de/customer-service/faq/quality-and-garment-care>, 2012. – zuletzt abgerufen am 10.08.2012
- [IFOP 2001] IFOP: *Azofarbstoffe, die in krebserzeugende Amine gemäß TRGS 614 (Ausgabe März 2001) spalten können*. http://www.tegewa.de/uploads/media/2001_Azofarbstoffe_gemaess_TRGS_614.pdf, Industrievereinigung Farbstoffe und organische Pigmente 2001. – zuletzt abgerufen am 11.08.2012
- [John u. Wehrmann 2012] JOHN, SM ; WEHRMANN, W: Hautkrankheiten. In: FRITZE, J (Hrsg.) ; MEHRHOFF, F (Hrsg.): *Die ärztliche Begutachtung*. Springer Berlin Heidelberg, 2012, S. 473–496
- [Kalberlah u. a. 2010] KALBERLAH, F ; SCHWARZ, M ; BUNKE, D ; WURBS, J: Schadstoffbelastete Erzeugnisse im Verbraucherbereich: Wird REACH zu Verbesserungen führen? In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 22 (2010), S. 188–204
- [Kalcklösch u. Wohlgemut 2000] KALCKLÖSCH, M ; WOHLGEMUT, H: *Textilallergie*. 2. Berliner Institut für Analytik und Umweltforschung e.V., 2000
- [Kalweit u. a. 2006] KALWEIT, A ; PAUL, C ; PETER, S: *Handbuch für technisches Produktdesign: Material und Fertigung, Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure*. 2. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2006

- [Kienast 2011] KIENAST, A: Allergische Kontaktekzeme bei Kindern. In: *Monatsschrift Kinderheilkunde* 159 (2011), S. 1085–1093
- [Kott u. Behrends 2011] KOTT, K ; BEHREND, S: *Einnahmen und Ausgaben privater Haushalte. Ergebnisse der Einkommens- und Verbrauchsstichprobe 2008*. Statistisches Bundesamt 2011
- [Krätke u. Platzek 2004] KRÄTKE, R ; PLATZEK, T: Migrationsverfahren und Modelle zur Abschätzung einer möglichen Exposition mit Textilhilfsmitteln und -farbstoffen aus Bekleidungstextilien unter Anwendungsbedingungen. In: *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 47 (2004), S. 810–813
- [Kurzweil u. Scheipers 2012] KURZWEIL, P ; SCHEIPERS, P: *Stoffklassen, Reaktionen und Anwendungen*. Vieweg und Teubner Verlag, 2012. – 227–247 S.
- [Latscha u. a. 2008] LATSCHA, HP ; KAZMAIER, U ; KLEIN, HA: Farbstoffe. In: *Organische Chemie*. Springer Berlin Heidelberg, 2008, S. 515–522
- [Levin u. Maibach 2002] LEVIN, CY ; MAIBACH, HI: Irritant contact dermatitis: is there an immunologic component? In: *International Immunopharmacology* 2 (2002), Nr. 2–3, S. 183–189
- [LFGB 2012] LFGB: *Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch in der Fassung der Bekanntmachung vom 22. August 2011 (BGBl. I S.1770), das zuletzt durch Artikel 2 des Gesetzes vom 15. März 2012 (BGBl. I S. 476) geändert worden ist*. <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/lfgb/gesamt.pdf>, 2012. – zuletzt abgerufen am 15.08.2012
- [Lonsdorf u. Enk 2009] LONSDORF, AS ; ENK, AH: Immunologie des allergischen Kontaktekzems. In: *Der Hautarzt* 60 (2009), S. 32–41
- [Madigan u. a. 2003] MADIGAN, MT ; MARTINKO, JM ; PARKER, J: *Brock Mikrobiologie*. 2. Auflage. Spektrum, Akademischer Verlag, 2003
- [MAK Collection] In: MAK COLLECTION: *Dispers Blau 106 / 124 [MAK Value Documentation in German language, 2007]*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [Martin 2011] MARTIN, SF: Immunologie der Kontaktallergie. In: *Der Hautarzt* 62 (2011), S. 739–743

- [Merk u. Baron 2004] MERK, HF. ; BARON, JM: Die Wirkung kleinmolekularer Substanzen auf die menschliche Haut. In: *Der Hautarzt* 55 (2004), S. 1125–1129
- [Niebuhr u. a. 2011] NIEBUHR, M ; KAPP, A ; WERFEL, T ; HERATIZADEH, A: Kontaktallergie und Atopie. In: *Der Hautarzt* 62 (2011), S. 744–750
- [Piccinini u. a. 2008] PICCININI, P ; SENALDI, C ; BURIOVA, E: *European survey on the presence of banned azodyes in textiles*. 2008
- [Platzek u. Lang 2002] PLATZEK, T ; LANG, C: *Freisetzung aromatischer Amine aus Azofarbstoffen in Textilien durch Hautbakterien*. Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) 2002
- [Platzek u. a. 2001] PLATZEK, T ; WANNACK, T ; STAHLMANN, R ; RIECKE, K ; LANG, C ; HÖCKER, H: Textilfarbstoffe – Regulation und experimentelle Studien. Ein Beitrag zu Exposition, Metabolismus und Allergien. In: *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 44 (2001), S. 695–704
- [RAPEX 2012] RAPEX: *Securing Consumer Safety-Safety of Products-The General Product Safety Directive (GPSD)*. http://ec.europa.eu/consumers/dyna/rapex/create_rapex_search.cfm, European Commission Directorate-General Health & Consumers 2012. – zuletzt abgerufen am 11.08.2012
- [Reumann 2000] REUMANN, RD: *Prüfverfahren in der Textil- und Bekleidungstechnik*. Springer Berlin Heidelberg, 2000. – S. 586-604
- [Rouette 1995a] ROUETTE, HK: *Lexikon für Textilveredlung Band 1*. Laumann-Verlag, 1995
- [Rouette 1995b] ROUETTE, HK: *Lexikon für Textilveredlung Band 2*. Laumann-Verlag, 1995
- [Rouette 1995c] ROUETTE, HK: *Lexikon für Textilveredlung Band 3*. Laumann-Verlag, 1995
- [Rouette 2003a] ROUETTE, HK: *Handbuch Textilveredlung: Technologie, Verfahren, Maschinen Band 1*. 14. Auflage. Dt. Fachverlag, 2003
- [Rouette 2003b] ROUETTE, HK: *Handbuch Textilveredlung: Technologie, Verfahren, Maschinen Band 2*. 14. Auflage. Dt. Fachverlag, 2003

- [Schneider u. a. 2004] SCHNEIDER, K. ; HAFNER, C. ; JÄGER, I.: Mutagenicity of Textile Dye Products. In: *Journal of Applied Toxicology* 24 (2004), S. 83–91
- [Schnuch u. a. 2012] SCHNUCH, A ; UTER, W ; LESSMANN, H ; GEIER, J: Klinische Epidemiologie und Prävention der Kontaktallergien. In: *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 55 (2012), S. 329–337
- [Statistisches Bundesamt 2012] STATISTISCHES BUNDESAMT: *Einführen von Textilien, Bekleidungsartikeln, Lederwaren und Schuhen 2011 um 13 % gestiegen*. https://www.destatis.de/DE/PresseService/Presse/Pressemitteilungen/2012/08/PD12_267_51pdf.pdf;jsessionid=CCA2AE1C0C68C128229F89EB3F3E33D7.cae2?__blob=publicationFile, Pressemitteilung Nr. 267 vom 02.08.2012 2012. – zuletzt abgerufen am 24.08.2012
- [UBA 2011a] UBA: Stoffmonographien und Referenzwerte für monocyclische Aminoaromaten im Urin: Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitorin des Umweltbundesamtes. In: *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 54 (2011), S. 650–663
- [UBA 2011b] UBA: *Textilindustrie*. <http://www.umweltbundesamt.de/nachhaltige-produktion-anlagensicherheit/nachhaltige-produktion/textilindustrie.htm>, Umweltbundesamt 2011. – zuletzt abgerufen am 09.09.2012
- [Wollrab 2009] WOLLRAB, A: Amine. In: *Organische Chemie*. Springer Berlin Heidelberg, 2009, S. 841–887

6 Anhang

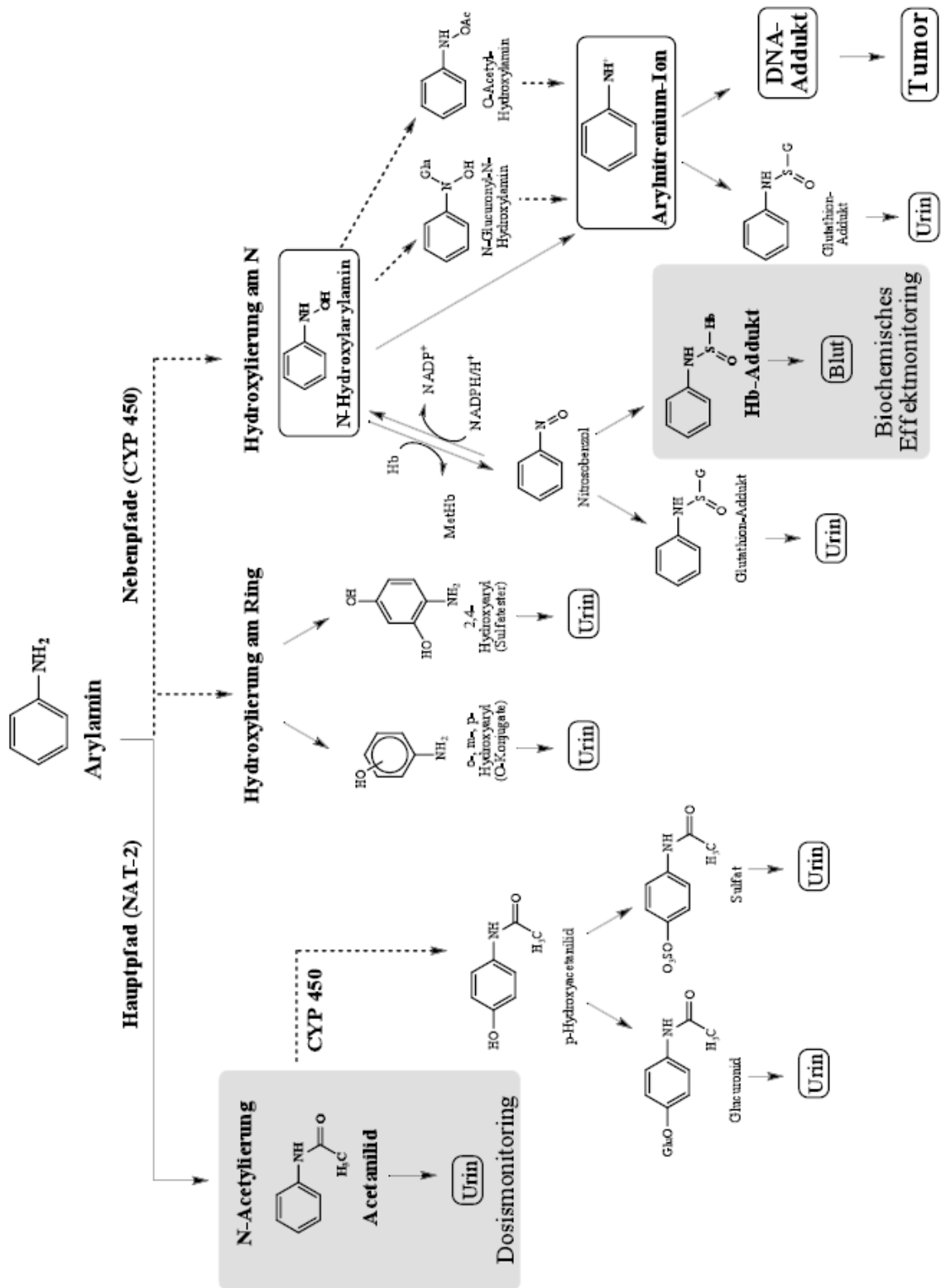
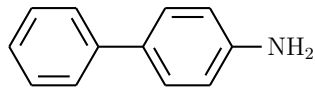
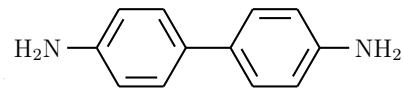


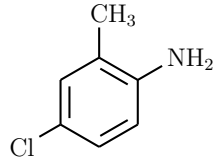
Abbildung 14: Metabolismusschema der Arylamine am Beispiel Anilin [UBA, 2011a]



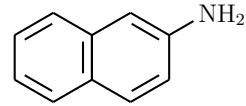
1 Biphenyl-4-ylamin



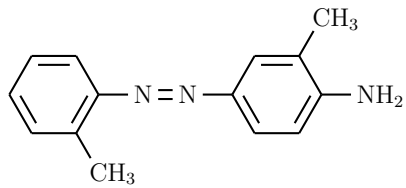
2 Benzidin



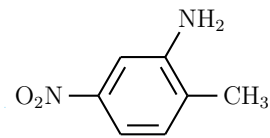
3 4-Chlor-o-toluidin



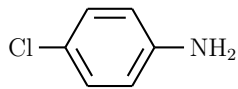
4 2-Naphtylamin



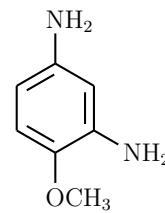
5 o-Aminoazotoluol



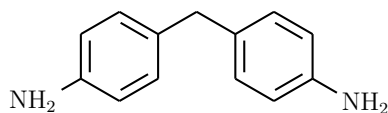
6 5-Nitro-o-toluidin



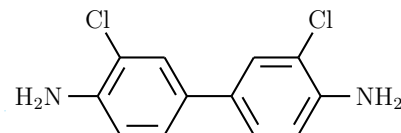
7 4-Chloranilin



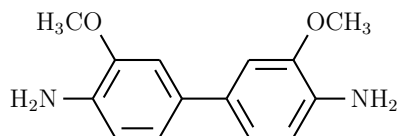
8 4-Methoxy-m-phenyldiamin



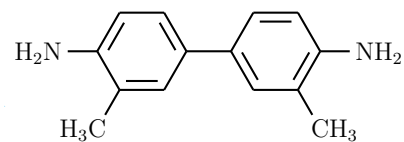
9 4,4'-Methyldianilin



10 3,3'-Dichlorbenzidin

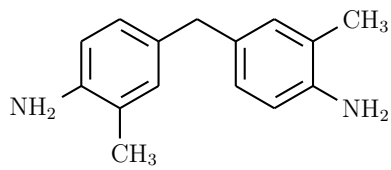


11 3,3'-Dimethoxybenzidin

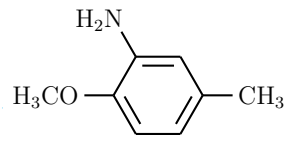


12 3,3'-Dimethylbenzidin

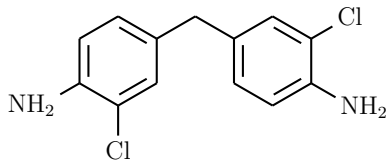
Abbildung 15: Chemische Strukturen der 22 verbotenen Arylamine Teil I



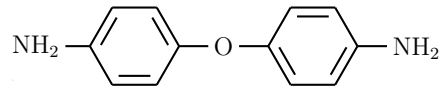
13 4,4'-Methylen-di-o-toluidin



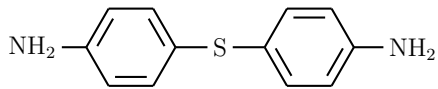
14 6-Methoxy-m-toluidin



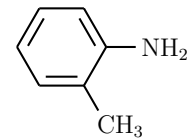
15 4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)



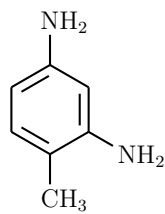
16 4,4'-Oxydianilin



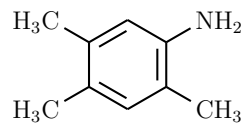
17 4,4'-Thiodianilin



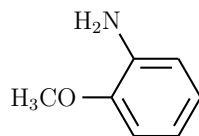
18 o-Toluidin



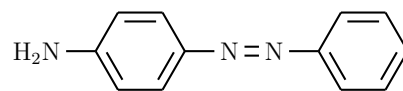
19 4-Methyl-m-phenyldiamin



20 2,4,5-Trimethylanilin



21 o-Anisidin



22 4-Amino-azobenzol

Abbildung 16: Chemische Strukturen der 22 verbotenen Arylamine Teil II