

## **Reports**

**R-159**

**AZOFARBSTOFFE**

**IN LEDER UND TEXTILIEN**

**Autoren**

Elisabeth Fassold (Abtlg. Umweltchemikalien)  
Gernot Häusler (Abtlg. Umwelttechnologien)  
Philipp Hohenblum und Sigrid Scharf (Abtlg. Analytik III)

**Sämtliche Analysen wurden im Labor des Umweltbundesamtes durchgeführt.**

**Übersetzung**

Oliver Gans  
Ulrike Stärk

**Layout**

Evelyn Neuhold

*Die Probenahmen wurden teilweise von Mitarbeitern des Umweltbundesamtes, teilweise von den Chemikalieninspektoren der Bundesländer im Rahmen eines Überprüfungsschwerpunktes, koordiniert vom Amt der Salzburger Landesregierung, durchgeführt.*

**Impressum**

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien

Druck: druck im 8ten

© Umweltbundesamt, Wien, 1999  
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)  
ISBN 3-85457-499-1

# INHALTSVERZEICHNIS

	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>5</b>
	<b>SUMMARY</b> .....	<b>7</b>
<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>9</b>
1.1	Farbstoffe – Definitionen .....	9
1.2	Farbmittel.....	9
1.3	Pigmente.....	9
1.4	Farbstoff.....	10
<b>2</b>	<b>AZOFARBMITTEL</b> .....	<b>10</b>
2.1	Anwendung der Azofarbmitteln in der Textilfärbung .....	11
2.1.1	Azofarbstoffe.....	11
2.1.2	Azopigmente.....	12
2.2	In Österreich eingesetzte Farbmittel.....	12
<b>3</b>	<b>MÖGLICHE GESUNDHEITLICHE AUSWIRKUNGEN VON AZOFARBMITTELN AUF DEN MENSCHEN</b> .....	<b>16</b>
3.1	Eingangsbemerkungen.....	16
3.2	Toxikologie der Azofarbmittel .....	16
3.2.1	Akute systemische und lokale Toxizität, subakute Toxizität .....	16
3.2.2	Sensibilisierende Wirkung einiger Azofarbmittel .....	17
3.2.3	Mitagenität einiger Azofarbmittel .....	17
3.2.4	Screening auf krebserzeugende Eigenschaften eines neu entwickelten Farbstoffes mit Hilfe von Genotoxizitätstests .....	18
3.2.5	Kanzerogenität einiger Azofarbmittel .....	18
3.2.6	Absorption, Verteilung und Metabolismus der Azofarbstoffe .....	19
3.3	Exposition, Bioverfügbarkeit, Risikoabschätzung.....	21
3.3.1	Exposition bei der Herstellung.....	21
3.3.2	Exposition bei der Weiterverwendung.....	22
3.3.3	Exposition der Verbraucher .....	22
3.4	Strategie zur Reduktion des Krebsrisikos durch Azofarbmittel .....	24
3.5	Ausblick .....	25
<b>4</b>	<b>UNTERSUCHUNG GEFÄRBTER GEGENSTÄNDE DURCH DAS UMWELTBUNDESAMT</b> .....	<b>27</b>
4.1	Gesetzliche Grundlagen und Prüfcertifikate.....	27
4.1.1	Azofarbstoffverordnung .....	27
4.1.2	Öko-Tex-Standard 100 bzw. 1000 .....	27
4.1.3	SG-Schadstoffgeprüft .....	29
4.1.4	TOXPROOF® für Textilien und Bekleidung .....	29
4.2	Untersuchungsergebnisse des Umweltbundesamtes .....	30
4.2.1	Wollprodukte.....	30
4.2.2	Plüschtieruntersuchungen .....	33
4.2.3	Untersuchungen von Leder- und Textilien .....	36
<b>5</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN</b> .....	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>48</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>50</b>
7.1	Ergebnisse der Textil- und Lederwarenuntersuchungen auf Metalle.....	50
7.2	Tabellen- und Abbildungsverzeichnis.....	53

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Zeitraum 1997 - 1998 untersuchte das Umweltbundesamt Leder-, Woll-, Textil- und Plüschprodukte auf Azofarbstoffe. Zum Zeitpunkt dieser Untersuchung lag ein Verordnungsentwurf der Bundesministerin für Frauenangelegenheiten und Verbraucherschutz vor, der mittlerweile in Kraft getreten ist und die Verwendung von Azofarbstoffen wegen ihrer Kanzerogenität unterbinden soll (Azofarbstoffverordnung). Die Ergebnisse der Untersuchung sind in dieser Studie zusammengefaßt.

Im ersten Teil der vorliegenden Studie wird die Genotoxizität der krebserzeugenden aromatischen Amine und der darauf basierenden Farbmittel (Pigmente und Farbstoffe) im Zusammenhang mit ihrer karzinogenen Eigenschaft beleuchtet. Weitere gesundheitsgefährdende Eigenschaften der großen Zahl der Azofarbstoffe wurden kurz beschrieben. Diese Beschreibung ist auf Gesundheitsgefährdungen beschränkt, die durch die Verwendung von Farbmitteln auf Basis krebserzeugender aromatischer Amine zum Färben von Textilien und Leder entstehen.

Produkte, die kanzerogene Azofarbmittel enthalten können, sind Textilien, Lederprodukte, Pelze, Papier, Karton, Mineralölprodukte, Schreib- und Zeichenwaren (ausgenommen Bleistifte und Kreiden) und Heimwerker-Textilfarben jeder Preisklasse. Eine Exposition des Verbrauchers gegenüber Farbmitteln findet nur dann statt, wenn vorher der Farbstoff oder das Pigment vom Substrat auf die Haut migriert. Kleinkinder sind außerdem durch das Saugen an gefärbten Produkten (Textilien, Papier, Spielzeug, Leder) dann vervielfacht betroffen, wenn, wie zumeist, die Absorptionsrate nach oraler Aufnahme höher ist als nach Hautkontakt. Durch Schweiß und Reibung kommt es zu einer Elution von Farbstoffen aus körpernah getragenen gefärbten Textilien. Zu berücksichtigen ist, daß die zur Synthese eingesetzten krebserzeugenden aromatischen Amine im Farbmittel bzw. im gefärbten Produkt als Syntheseverunreinigung oder durch Degradation in der Weiterverarbeitung (in geringen Mengen) enthalten sein können und unmittelbar über die Haut in den Organismus aufgenommen werden. Der Arbeitskreis "Textilien" des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin Berlin (BgVV) geht aufgrund der bisherigen Erkenntnisse bei Farbstoffen von einem mittleren Freisetzungsgrad aus Textilien von 0.1% pro Tag aus .

Die Gesamtmenge der 1993 in Österreich eingesetzten Farbmittel (Farbstoffe und Pigmente) betrug 1.600 Tonnen. Laut Industriestatistik des Österreichischen Statistischen Zentralamtes verbrauchte die österreichische Textilindustrie im Jahre 1994 Farben und Farbstoffe im Wert von 407,2 Millionen Schilling. Der Großteil der eingesetzten Farbmittel stammt von deutschen und schweizer Herstellern. Bis zum ersten Weltkrieg wurden synthetische Farbstoffe fast ausschließlich in Deutschland hergestellt. Heute werden Farbstoffe in Betrieben auf der ganzen Welt produziert. Rund 50% aller Farbmittel werden in der Textilindustrie eingesetzt. Azofarbmittel repräsentieren nach Anzahl und Produktionsmenge die größte Gruppe aller synthetischen Farbmittel. Sie schließen etwa 70% aller auf dem Markt befindlichen organischen Farbmittel ein und stammen vorwiegend aus China, Indien, Korea, Taiwan und Argentinien.

Von den über 2.000 Farbstoffen, die in Verwendung sind, stehen 120 bis 150 im dringenden Verdacht, beim Menschen Krebs zu verursachen. Eine wichtige Rolle spielen dabei Farbstoffe aus doppelt diazotiertem Benzidin und Benzidin-abgeleiteten Komponenten. Diese große Anzahl an Farbstoffen zeigt aber auch auf, daß ausreichende Alternativen für diese Farbstoffe bestehen, die weit weniger risikoreich sind.

Im zweiten Teil dieser Studie werden die gesetzlichen Regelungen in Österreich beleuchtet und die Ergebnisse der Untersuchung damit verglichen. Die eingangs erwähnte ‚Azofarbstoffverordnung‘ verbietet seit dem 1. Jänner 1999, Gebrauchsgegenstände in Verkehr zu bringen, bei deren Herstellung Azofarbstoffe oder Azopigmente verwendet wurden, die eines von 20 angeführten Arylaminen abspalten können. Die Verwendung eines verbotenen Azofarbstoffes gilt als nachgewiesen, wenn bei einer Untersuchung mehr als 30 mg der angegebenen Arylamine pro Kilogramm untersuchter Gegenstand gefunden werden.

Im Zeitraum 1997 bis 1998 wurden 99 Leder-, Woll-, Textil- und Plüschtierproben untersucht und die Konformität mit der (damals geplanten) Verordnung überprüft. Die Bestimmung der aromatischen Amine zum Nachweis der Azofarbstoffe erfolgte im UBA nach §35 Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG 82.02/2 bzw. 82.02/3) durch reduktive Spaltung und mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Gaschromatographie. Dabei stellte sich heraus, daß in 94% der untersuchten Gegenstände keine bestimmbareren Gehalte oder Gehalte, die unter dem Grenzwert von 30 mg/kg liegen, festgestellt wurden. In 6% der untersuchten Proben wurden Arylamingehalte größer als der (damals geplante) Grenzwert gefunden. Die genauen Ergebnisse der Analysen wurden in diesem Bericht zusammengefaßt und interpretiert. Sie zeigen, daß es noch immer Produkte gibt, die den Grenzwert der Verordnung übersteigen und daher weitere Kontrollen erfordern.

## SUMMARY

From 1997 until 1998, the Austrian Federal Environment Agency was investigating leather, wool, plush and textile goods for the presence of azo-dyes. A draft ordinance of the Federal Ministry of Women's Affairs and Consumer Protection existed at the time of the investigation and has in the meantime come into force. The application of azo-dyes has now been banned because of their suspected carcinogenicity. The results of the investigations are summarised in the following study.

The first part of this study deals with the genotoxicity of dyes based on carcinogenic amines. Other toxic and harmful properties of the great number of different azo-dyes are briefly described. The description is limited to health hazards arising from the use of dyes based on carcinogenic aromatic amines for textiles and leather goods.

Products such as textiles, leather goods, furs, paper, cardboard, mineral oil products, writing utensils (except pencils and chalk) and DIY textile paint of every price class are suspected to contain azo-dyes. Exposure of consumers to azo-dyes takes place only if the dye or pigment migrates from the substrate to the human skin. Young children are at a higher risk of exposure since they suck dyed products and the absorption rate of dyes with uptake by mouth is usually higher than with uptake through the skin. Sweat and friction cause dyes contained in textiles worn near the skin to elute. Furthermore, it has to be kept in mind that the carcinogenic aromatic amines used for the synthesis of dyes may be present in the dye/dyed product (in small quantities), either due to the fact that the synthesis is not 100 % complete or due to degradation during further processing. These carcinogenic aromatic amines are absorbed into the organism through the skin. On the basis of the findings available to date, the working group "textiles" of BgVV Berlin assumes an average release of dyes from textiles of 0.1 % per day.

In Austria 1600 tons of dyes and pigments were applied in 1993. In 1994, the Austrian textile industry used dyes worth ATS 407.2 million. The majority of the applied dyes was produced by German and Swiss companies. Until the First World War, synthetic dyes were manufactured mainly in Germany. Nowadays dyes are produced all over the world. About 50 % of dyes is used in the textile industry. Azo-dyes account for the largest proportion of all synthetic dyes in terms of number and amount of production. They include approx. 70 % of all organic dyes which are currently on the market and are manufactured mainly in China, India, Korea, Taiwan and Argentina.

120 to 150 of the more than 2000 dyes which are currently used are strongly suspected to cause cancer. Dyes based on diazo-benzidines and benzidine derivatives seem to be among the major causes of cancer. The wide range of different dyes shows however that sufficient alternatives exist which have a much lower risk potential.

In the second part of this study the results of the investigations are compared with the existing legal regulations in Austria. The azo-dyes ordinance mentioned above came into force on the 1<sup>st</sup> of January 1999 and banned objects for the production of which azo-dyes or azo-pigments containing one of 20 specified arylamines were used. Proof of the presence of the banned azo-dyes is established when more than 30 mg/kg of the specified arylamines are found in an investigated object.

From 1997 to 1998, 99 leather, wool, textile and plush samples were analysed and tested for their compliance with the ordinance, which was planned at the time. The determination of aromatic amines in order to prove the presence of azo-dyes was performed at the Federal Environment Agency through reductive separation and HPLC and GC according to §35 LMBG (82.02/2 or 82.02/3). Concentration levels below the limit value of 30 mg/kg were found in 94 % of the tested objects. In 6 % of the samples arylamines were detected in amounts exceeding the limit value. The detailed results of the analyses were summarised and interpreted in this report. One conclusion was that there are products which exceed the limit value stipulated in the ordinance and that therefore further testing is necessary.