

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

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	ZUSAMMENFASSUNG	5
	SUMMARY	7
1	EINLEITUNG	9
1.1	Farbstoffe – Definitionen	9
1.2	Farbmittel.....	9
1.3	Pigmente.....	9
1.4	Farbstoff.....	10
2	AZOFARBMITTEL	10
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
3	MÖGLICHE GESUNDHEITLICHE AUSWIRKUNGEN VON AZOFARBMITTELN AUF DEN MENSCHEN	16
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
4	UNTERSUCHUNG GEFÄRBTER GEGENSTÄNDE DURCH DAS UMWELTBUNDESAMT	27
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
5	SCHLUSSFOLGERUNGEN	47
6	LITERATUR	48
7	ANHANG	50
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 Azofarbstoffe 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 Farbstoffen 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. Azofarbstoffe 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 1st 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.

1 EINLEITUNG

1.1 Farbstoffe – Definitionen

Absorbiert eine Verbindung einen bestimmten Teilbereich des sichtbaren Spektrums von 400 – 800 nm, so ist sie farbig. Die Farbwirkung beruht auf dem Vorhandensein mehrerer konjugierter Chromophore, die einer Verbindung durch selektive Lichtabsorption Farbigkeit verleihen. Vom menschlichen Auge wird der nicht absorbierte, gestreute und reflektierte Teil des Spektrums wahrgenommen. Er entspricht der Komplementärfarbe des absorbierten Lichtes. Zu einem Farbmittel wird die Verbindung allerdings erst, wenn sie auf dem Trägermaterial haftet. Dies geschieht bei Farbstoffen im einfachsten Fall durch eine funktionelle Gruppe.

1.2 Farbmittel

ist der Oberbegriff für alle farbgebenden Substanzen. Die Einteilung der Farbmittel kann nach DIN 55944 "Farbmittel" oder nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten [DIN 55943] erfolgen.

Farbmittel können auf unterschiedlichste Weise klassifiziert werden:

- Nach ihrer chemischen Konstitution
- Nach ihrem Verhalten zur Faser und der anzuwendenden Färbetechnik
- Nach Handelsnamen
- Nach dem Colour Index

Nach DIN 55943 "Farbmittel" werden Farbstoffe und Pigmente unter dem Sammelbegriff Farbmittel zusammengefaßt.

1.3 Pigmente

sind aus Teilchen bestehende, im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Substanzen, die als Farbmittel oder wegen ihrer korrosionshemmenden oder magnetischen Eigenschaften verwendet werden (DIN 55943).

Sie werden durch Beimischen oder Beschichten auf einem Träger mechanisch verankert. Zu den bekanntesten natürlichen anorganischen Pigmenten gehören Kreide, Ocker oder Graphit. Synthetische anorganische Pigmente wie Titanweiß, Ruß oder Berliner Blau gewinnt man durch chemische und/oder physikalische Umwandlung. Chlorophyll ist der bekannteste Vertreter natürlicher organischer Pigmente, während die Gruppe der synthetischen organischen Pigmente äußerst vielfältig ist und beispielsweise Azo- und Metallkomplexpigmente umfaßt [EBERHARTINGER, STUBENRAUCH, 1995].

1.4 Farbstoff

ist ein im Anwendungsmedium lösliches Farbmittel [DIN 55943].

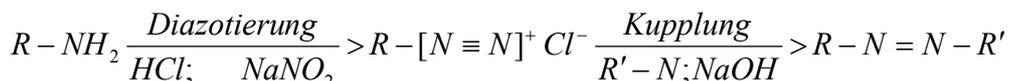
Ein Farbstoff ist eine farbige Verbindung natürlicher oder synthetischer Herkunft, welche aufgrund ihrer funktionellen Gruppe oder ihres Molekülaufbaues mit dem Trägermaterial chemisch reagiert, an ihm adsorbiert oder in ihn hineindiffundiert. Der Farbstoff überträgt dabei seine Farbe auf den Träger, zum Beispiel eine Textilfaser [EBERHARTINGER, STUBENRAUCH, 1995].

2 AZOFARBMITTEL

Unter Azofarbmitteln versteht man eine Klasse farbiger, chemischer Substanzen, die eine oder mehrere Azogruppierungen als Bestandteil ihrer chemischen Konstitution aufweisen.

Diese wichtige Gruppe von Farbmitteln umfaßt eine größere Zahl von Verbindungen, als alle anderen Farbstoffklassen gemeinsam. Azofarbmittel repräsentieren nach Anzahl und Produktionsmenge die größte Gruppe aller synthetischen Farbmittel. Sie schließen etwa 70% aller auf dem Markt befindlichen organischen Farbmittel ein.

Alle Azofarbmittel haben die allgemeine Formel $R^1 - N = N - R^2$, wobei die beiden Reste R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können. Enthält das Farbstoffmolekül zwei Azogruppen, so entsteht ein Bisazofarbstoff, bei drei Azogruppen ein Trisazofarbstoff usw. Die Herstellung der Azofarbmittel erfolgt durch Diazotierung von aromatischen Aminen - den Diazokomponenten - und nachfolgender Umsetzung der hierbei entstehenden Diazoniumverbindungen mit geeigneten Kupplungskomponenten nach folgendem Formelschema:



Wegen der einfachen, meist in Wasser verlaufenden Synthese und der nahezu unbegrenzten Variationsbreite bei der Wahl der Diazo- und Kupplungskomponenten ist die Erstellung einer außerordentlich großen Vielfalt von Azofarbmitteln möglich. Die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten wird noch dadurch vergrößert, daß ein Farbmolekül mehrere Azogruppierungen enthalten kann. Mit der Vielfalt der somit herstellbaren Azofarbmittel wird ein breites Spektrum von Farbtönen, Anwendungs- und Echtheitseigenschaften erreicht, das für die Einfärbung der verschiedenen Substrate wie synthetische und natürliche Textilfasern, Kunststoffe, Leder, Papier, Mineralöle und Wachse geeignet ist. Es gibt auch Azofarbmittel, die zur Einfärbung von Lebensmitteln und Kosmetika zugelassen sind.

2.1 Anwendung von Azofarbmitteln in der Textilfärbung

2.1.1 Azofarbstoffe

Farbstoffe werden nach Art der Bindung an das Trägermaterial unterschieden. Je nach Farbstofftyp variieren die Methoden der Färbung und die Anwendungsgebiete.

Im Folgenden sind diejenigen Farbstofftypen aus dem Colour Index angeführt, bei denen Azofarbstoffe eingesetzt werden:

- *Acid Dyes - Saure oder anionische Farbstoffe:* Sie sind wasserlöslich und enthalten einen oder mehrere ionische Substituenten, vor allem Sulfongruppen. Sie werden hauptsächlich zum Färben von tierischen Fasern - vor allem Wolle - und Polyamidfasern aus wässrigen Lösungen in der Textilindustrie eingesetzt. Außerdem werden sie zur Färbung von Leder, Papier, Jute, Stroh, eloxiertem Aluminium, Insektiziden, Düngemitteln, Kunststoffen, Holzbeizen, Klarlacken, Lasuren, Kosmetika, aber auch von Nahrungsmitteln und Getränken verwendet. Die Bezeichnung saurer Farbstoff leitet sich vom Färbeprozess her, da sie in saurer Lösung auf das Trägermaterial aufgebracht werden. Die Färbewirkung beruht auf einer Salzbildung der basischen Gruppen des Eiweißes des Trägermaterials mit den sauren Gruppen der Farbstoffe. Daneben können sich aber noch andere Gruppen (Hydroxy-, Azo-, Aldehyd-Gruppe, ...) sowie Adsorptionsvorgänge am Färbeprozess beteiligen. Säurezugabe beschleunigt, Salzzugabe verzögert den Färbeprozess. Als Säuren benutzt man dabei verdünnte Schwefelsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure oder Natriumhydrogensulfat.
- *Basic Dyes - Basische oder kationische Farbstoffe* weisen Amino-Gruppen (die auch substituiert sein können) auf, die nicht frei, sondern mit in die Resonanz einbezogen sind. Die Bezeichnung basischer Farbstoff ist eigentlich nicht korrekt, wird aber aus historischen Gründen beibehalten. Farbstoffe dieses Typs dienen vor allem zur Färbung von Polyacrylnitril-Fasern und anionisch modifizierten Polyester-Fasern. Weitere Anwendungsgebiete sind die Papier- und Lederfärbung, sowie die Herstellung von Flexodruckfarben, Kugelschreiberpasten und Stempelfarben.
- *Direct Dyes - Direktfarbstoffe, substantive Farbstoffe:* Diese Farbstoffe werden vor allem zur Färbung von Baumwollgeweben, aber auch zur Färbung von Papier und Leder verwendet. Außerdem finden / fanden sie sehr breite Verwendung zur Färbung von zahlreichen anderen Materialien wie: Tinte, Wasserfarben, Holzbeizen, einige Druckfarben, Kunstharz, regenerierte Zellulose, Zellglas und Kosmetika wie Haarfarben und Seife. Die zunächst wasserlöslichen, langgestreckten Moleküle lagern sich in den Hohlräumen der Makromoleküle der Zellulose ein. Dort aggregieren sie und sind dann nicht mehr auswaschbar.
- *Disperse Dyes - Dispersionsfarbstoffe:* enthalten keine dissoziierenden Funktionen, sondern hydrophobe Gruppen wie -OR, -NR₂, -NO₂ oder -CN, die oft auch Wasserstoffbrücken-Donatoren oder -Akzeptoren sind. Dementsprechend lösen sich diese Farbstoffe nur wenig in Wasser, ohne jedoch ganz unlöslich zu sein. Farbstoffe mit diesen Eigenschaften eignen sich zum Färben hydrophober Fasern wie Polyester oder Acetylcellulose. Sie ziehen aus wässriger Dispersion auf die Faser und haften dort, wahr-

scheinlich infolge von Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol- und Van der Waals-Kräften zwischen Faser und Farbstoff.

- *Leather Dyes - Lederfarbstoffe:* Farbmittel aus verschiedenen Farbmittelgruppen, die sich speziell zum Färben von Leder eignen, werden manchmal als Lederfarbstoffe bezeichnet. Diese Einteilung wird allerdings selten getroffen. Leder wird hauptsächlich durch Gerbmittel gefärbt, die einen braunen Farbton ergeben. Daneben werden aber auch Farbstoffe und Pigmente eingesetzt. Bei 90% der gefärbten Ledererzeugnisse werden saure Farbstoffe verwendet. Außerdem kommen Direkt-, basische, natürliche und Schwefel-Farbstoffe zum Einsatz. Dabei können die Gruppen der sauren, basischen, Direkt- und Beizenfarbstoffe krebserzeugende Azofarbstoffe enthalten [MENSINK et al., 1997].
- *Mordant Dyes - Beizenfarbstoffe:* Die Beizenfärbung hat nur noch geringfügige technologische Bedeutung. Bei diesem Färbeprozess wird auf dem Gewebe mit Hilfe hydrolysierbarer Salze ein Metallhydroxid gefällt. Das basische Metallhydroxid kann mit sauren Farbstoffen sogenannte Farblacke bilden. Umgekehrt kann man "sauer beizen", zum Beispiel die Polyphenole der Gerbstoffe auf der Gewebeoberfläche ausfällen. Derart präparierte Gewebe binden basische Farbstoffe. Diese Farbstoffe werden vor allem zur Färbung von Wolle verwendet, in geringerem Ausmaß auch für Seide, Nylon, Leder, Pelze, Papier und eloxiertem Aluminium.
- *Reactive Dyes - Reaktivfarbstoffe:* Eine sehr vielseitige und moderne Färbemethode für Gewebe ist die Reaktiv-Färbung. Dabei reagieren Farbstoff und Faser unter Knüpfung einer kovalenten Bindung. Die zur Bindung führende Reaktion ist entweder eine nucleophile Substitution oder eine nucleophile Addition. Reaktivfarbstoffe sind insbesondere zum Färben von Cellulose, Wolle und Polyamid geeignet.

2.1.2 Azopigmente

Pigmente dringen nicht ins Innere der Faser, sondern werden mit Hilfe eines Bindemittels auf der Oberfläche des textilen Flächengebildes fixiert. Das Bindemittel ist meist eine wässrige Dispersion von Mischpolymeren, welche nach einer Hitzebehandlung vernetzen, wobei die Pigmente eingebettet werden. Die chemische Konstitution der Pigmente ist äußerst vielfältig. Sie reicht von einfachen Salzen bis zu Phthalocyanin- und Anthrachinonverbindungen.

2.2 In Österreich eingesetzte Farbmittel

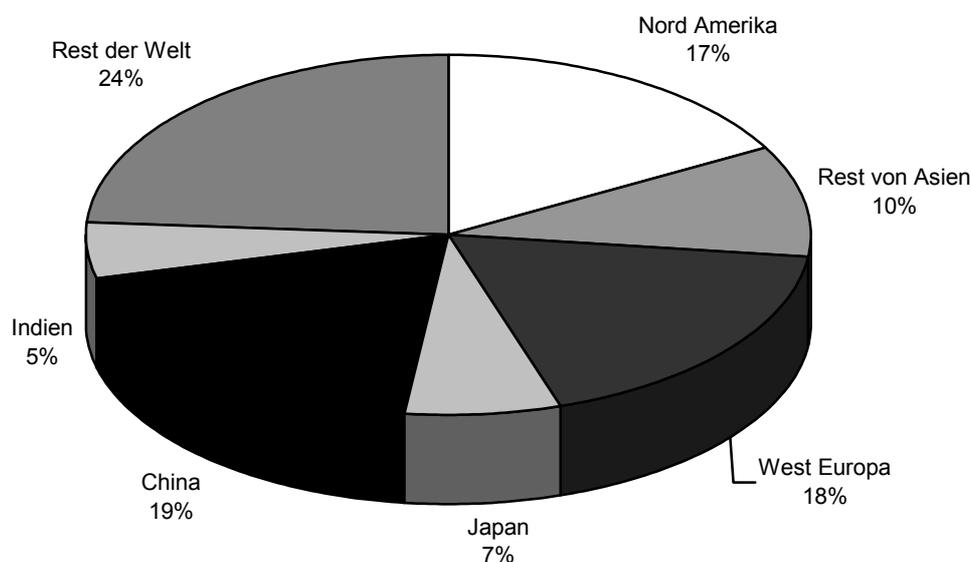
Die Gesamtmenge der 1993 in Österreich eingesetzten Farbmittel betrug 1.600 Tonnen. Am häufigsten wurden Reaktiv-, Schwefel- und Küpenfarbstoffe verwendet.

Laut Industriestatistik des Österreichischen Statistischen Zentralamtes verbrauchte die österreichische Textilindustrie im Jahre 1994 Farben und Farbstoffe im Wert von 407,2 Millionen Schilling. Die Bekleidungsindustrie wendete im selben Jahr für Farben und Färbemittel 4,7 Millionen Schilling auf. Die Leder erzeugende Industrie bezahlte für Farben 1994 60,3 Millionen Schilling.

Für die Sparte Textildruck und Textilveredlung wurden im Jahr 1991 250,9 Millionen Schilling für Farben und Farbstoffe bezahlt. Der Großteil der eingesetzten Farbmittel stammt von

deutschen und schweizer Herstellern. Die Textilfarbenproduktion in Österreich ist sehr gering und beschränkt sich hauptsächlich auf das Herstellen fertiger Farbstoff-Formulierungen.

Ursprünglich wurde der Farbstoffmarkt von einigen wenigen großen Herstellern kontrolliert. Bis zum ersten Weltkrieg wurden synthetische Farbstoffe fast ausschließlich in Deutschland hergestellt. Heute werden Farbstoffe in Betrieben auf der ganzen Welt produziert. Die pro Jahr erzeugte Farbstoffmenge (ohne Pigmente) beträgt rund 800.000 Tonnen. Rund 50% aller Farbmittel werden in der Textilindustrie eingesetzt [MENSINK et al., 1997].



Grafik 1: Weltweite Produktion von Textilfarbmitteln nach [REISCH, 1996]

Die Konzentration an Farbmitteln in Kleidungsstücken beträgt zwischen 0,25% bei hellen und 3,5% bei dunklen Farbtönen. Bei Reaktivfarbstoffen kann die Konzentration bis zu 9% betragen. Lederprodukte enthalten – je nach Farbton - zwischen 0,5 bis 7% Farbstoffe [MENSINK et al., 1997].

Tabelle 1: Ein- und Ausfuhr von Farbmitteln 1994 [EBERHARTINGER, STUBENRAUCH, 1995]

Bezeichnung	Einfuhr in Tonnen	Ausfuhr in Tonnen
pflanzliche oder tierische Färbemittel udgl.	255	16
Dispersionsfarbstoffe	485	590
Säure- und Beizenfarbstoffe	1.019	81
basische Farbstoffe	565	19
Substantivfarbstoffe	588	202
Küpenfarbstoffe	280	26
Reaktivfarbstoffe	988	110
Pigmente	2.042	401
andere synthetische organische Farbstoffe udgl.	723	132
Gesamtmenge	6.944	1.578

Diese Bilanz umfaßt allerdings neben dem Einsatz zur Textilfärbung auch andere Anwendungsmöglichkeiten, wie etwa die Behandlung von Papier, Leder oder Kunststoffen mit Farbmitteln.

Tabelle 2: In Österreich verwendete Azofarbstoffe auf der Basis aromatischer Amine [EBERHARTINGER, STUBENRAUCH, 1995]

Colour Index	Kupplungskomponente
Direct Black 38	Benzidin
Direct Orange 37	p-Kresidin
Direct Orange 6	3,3'-Dimethylbenzidin
Acid Red 128	3,3'-Dimethoxybenzidin
Direct Green 26	Anilin
Direct Orange 102	Anilin
Direct Red 23	Anilin

Tabelle 3: In Österreich verwendete Azopigmente auf der Basis aromatischer Amine
[EBERHARTINGER, STUBENRAUCH, 1995]

Colour Index	Kupplungskomponente
Pigment Yellow 83	3,3'-Dichlorbenzidin
Pigment Yellow 13	3,3'-Dichlorbenzidin
Pigment Yellow 12	3,3'-Dichlorbenzidin
Pigment Yellow 14	3,3'-Dichlorbenzidin
Pigment Yellow 17	3,3'-Dichlorbenzidin
Pigment Orange 13	3,3'-Dichlorbenzidin
Pigment Orange 34	3,3'-Dichlorbenzidin

Bezogen auf die Menge (produktbezogen) werden 2,1% (1,9%) der insgesamt in Österreich eingesetzten Dispersionsfarbstoffe, 6,2% (14,4%) der Pigmente und 5,3% (8,2%) der Direktfarbstoffe aus krebserregenden bzw. -verdächtigen Kupplungskomponenten synthetisiert. Bei den Direktfarbstoffen, die aus krebserzeugend eingestuften Aminen hergestellt werden, kommt überwiegend Anilin (Kategorie 3) als Kupplungskomponente zum Einsatz.

3 MÖGLICHE GESUNDHEITLICHE AUSWIRKUNGEN VON AZOFARBMITTELN AUF DEN MENSCHEN

3.1 Eingangsbemerkungen

Grundsätzlich ist festzuhalten, daß krebserzeugende aromatische Amine als Teilstrukturen in organischen Farbstoff- oder Farbpigmentmolekülen nicht nur über Azogruppen, sondern auch über andere kovalente Gruppen wie z.B. Säureamide gebunden sind und daraus freigesetzt werden können. Azofarbstoffe bilden jedoch den weit überwiegenden Anteil. Daher soll im folgenden nur auf letztere eingegangen werden.

Krebserzeugende aromatische Amine sind dann Kategorie 1 (entspr. MAK III A1) zugeordnet, wenn sie erwiesenermaßen beim Menschen Krebs erzeugen, Kategorie 2 (MAK III A2), wenn diese Eigenschaft im Tierversuch nachgewiesen wurde (Kriterien für die Zuordnung zu Kategorien im Detail s. Anhang VI der Richtlinie 67/548/EWG).

Die Abschätzung der möglichen Auswirkungen von Azofarbstoffen auf die Gesundheit des Menschen (qualitative oder quantitative Risikoabschätzung, in letzterem Fall das Risiko als statistische Wahrscheinlichkeitsgröße) stützt sich zum einen auf die Erkenntnisse über die stoffinhärenten gefährlichen Eigenschaften und zum anderen auf gemessene bzw. in "worst case"-Szenarien geschätzte äußere und innere (bioverfügbare) Expositionsdosen. Für ein Risiko am Menschen relevant sind insbesondere das gehäuft auftretende sensibilisierende (Allergien auslösende) Potential und die im Tierversuch erwiesene oder aufgrund struktureller Eigenheiten vermutete Kanzerogenität mancher Farbstoffe. Es wird vorausgeschickt, daß für keinen bestimmten Farbstoff krebserzeugende Eigenschaften beim Menschen erwiesen sind [IARC Monographs, 1993]. Die Hinweis- und Verdachtslage ist jedoch uneindeutig (s. untenstehende Ausführungen). Die Genotoxizität der krebserzeugenden aromatischen Amine und der darauf basierenden Farbstoffe wird im Zusammenhang mit der karzinogenen Eigenschaft beleuchtet. Weitere gesundheitsgefährdende Eigenschaften der großen Zahl der Azofarbstoffe sollen hier nur gestreift werden. Weiters ist die Beschreibung auf Gesundheitsgefährdungen beschränkt, die durch die Verwendung von Farbstoffen auf krebserzeugende aromatische Amine Basis zum Colorieren von Textilien und Leder entstehen.

Von den ca. 150 Azofarbstoffen auf Basis krebserzeugender aromatischer Amine, die auf dem Markt erhältlich sind, sind nach Aussage der ETAD ca. 15 von wirklicher Relevanz für die weiterverarbeitende Industrie [CLARKE, E. A. & STEINLE, 1995].

3.2 Toxikologie der Azofarbstoffe

3.2.1 Akute systemische und lokale Toxizität, subakute Toxizität

Die meisten Azofarbstoffe weisen eine vernachlässigbare akute Toxizität auf. Bei 82% der Azofarbstoffe liegt die letale Dosis LD₅₀ - die bei 50% der Versuchstiere zum Tod führt - bei über 5.000 mg/kg (Ratte, oral). Der Anteil von Azofarbstoffen mit einer LD₅₀ im einstuftungspflichtigen Bereich ist gering, darunter ca. 12 "giftige" Farbstoffe mit einer LD₅₀ zwischen 25 und 200 mg/kg [MOLL, 1991]. Auf den Menschen umgelegt treten toxische Symptome bei Dosen ab dem unteren Grammbereich auf. Da die systemische Toxizität von Farbstoffen im akuten Versuch nach dermalen Applikation durchwegs geringer ist, bedeutet dies, daß durch das Tragen von Bekleidung, die mit Azofarbstoffen gefärbt wurde, keine akuten Vergiftungserscheinungen zu erwarten sind. Demgegenüber ist eine Gefährdung von Menschen, die in Färbetrieben mit Farbstoffmengen von mehreren Kilogramm hantieren, nicht von

vorneherein auszuschließen. Informationen über eine akute Toxizität von Azofarbstoffen beim Menschen existieren nicht [SHAW, 1997].

Farbstoffe können aufgrund reaktiver Substituenten oder extremer pH-Werte lokal reizende Eigenschaften besitzen. Besonders ist zu erwähnen, daß nach einem Kontakt mit dem ungeschützten Auge das Augengewebe (Cornea, Conjunctiva) bleibend oder langanhaltend verfärbt sein kann.

Farbmittel weisen zumeist eine geringe subakute systemische Toxizität auf.

3.2.2 Sensibilisierende Wirkung einiger Azofarbmittel

Bestimmte als Antigen wirkende Farbstoffe können über eine zellvermittelte Immunreaktion eine Sensibilisierung hervorrufen. Es kommt zur Bildung von Antikörpern und dadurch bei erneuter Exposition zur Ausprägung einer allergischen Reaktion. Hautsensibilisierende Eigenschaften haben vor allem disperse Azofarbstoffe, die Anilinverbindungen bzw. p-Phenylendiamin enthalten, sowie disperse Anthrachinonfarbstoffe.

Auch eine Inhalationsexposition kann zu einer Sensibilisierung führen, die sich in der Folge als Asthma manifestiert. Vor allem Azo-Reaktivfarbstoffe besitzen ein atemwegsensibilisierendes Potential. Dies ist leicht einsichtig, da ein Reaktivfarbstoff als Hapten mit Amino- und Sulfhydrylgruppen von Proteinen (Serumalbumin) eine kovalente Bindung eingehen kann und somit ein Antigen gebildet wird. Die immunologische Reaktion ist Immunglobulin E vermittelt.

Unter den für die Bewertung von stoffinhärenten Eigenschaften und Risiken von Chemikalien zuständigen Behörden der EU-Mitgliedstaaten haben sich einige in der jüngeren Vergangenheit besonders mit den Arbeitsplatzbedingungen in Färbereien beschäftigt. Da hier hohe Expositionen auftreten, das Tragen persönlicher Schutzkleidung aber geringe Akzeptanz besitzt, wird das Problemfeld Hautsensibilisierung als besonders besorgniserregend angesehen [2nd Workshop Risk Assessment 1997].

Für den Verbraucher stellt sich das durch Farbmittel hervorgerufene Risiko nach Recherchen und Einschätzung der Arbeitsgruppe "Textilien" des Bundesinstitutes für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) Berlin als weniger erheblich dar. Da aber sensibilisierende Farbmittel in körpernah getragenen Textilien noch Verwendung finden, wie Untersuchungen in der BRD gezeigt haben, empfiehlt der Arbeitskreis, bestimmte Dispersionsfarbstoffe nicht mehr zu verwenden [PLATZEK, 1996].

3.2.3 Mutagenität einiger Azofarbmittel

Einige Azofarbstoffe wurden auf Mutagenität getestet. Dabei zeigte sich, daß vor allem Azofarbstoffe mit einer freien p-Amino-Gruppe öfter erbgutverändernde Eigenschaften aufweisen als andere. Eine Verschiebung der Aminogruppe auf die o- oder m- Position senkt die Mutagenität signifikant. Ähnliches Verhalten bei Strukturverwandtschaften lassen darauf schließen, daß auch andere, noch nicht getestete Azofarbstoffe mutagene Eigenschaften besitzen [SHAW, 1997].

Die Genotoxizität von Farbstoffen ist in der großen Mehrheit der untersuchten Beispiele im Routine Ames-Test ohne Zugabe spezieller metabolischer Aktivierungssysteme nicht nachweisbar. Zusatz von chemischen reduzierenden Verbindungen, anaeroben Darmbakterien oder anaeroben Leberhomogenaten verbessert die Aussagekraft. Dennoch ist der Wert der bakteriellen Prüfung für eine erste Einschätzung (Screening) des krebserzeugenden Potenti-

als eines Farbmittels eher gering: In vielen Studien hat sich die Korrelation als unzuverlässig erwiesen; sowohl Sensitivität als auch Spezifität sind im Überblick nach Meinung von BROWN & DEVITO [1993] unzureichend. Verunreinigungen in technischen Farbmitteln tun ein Übriges, den Korrelationsgrad zu reduzieren und die Aussagekraft dieser Screening-Tests zu schmälern.

Auch mit Eluaten aus gefärbten Textilien wurden in verschiedenen Labors bakterielle Genotoxizitätstests durchgeführt [Überblick bei: PLATZEK, 1996], so im Institut für Tumorbologie und Krebsforschung der Universität Wien. In jeder dieser Testreihen fand sich ein variabler Anteil genotoxischer Eluate, doch wurden die auslösenden Substanzen nicht analytisch bestimmt. Indirekte Evidenz, daß die genotoxischen Wirkungen auf Farbmittel zurückgehen, findet sich in der Untersuchung von KNASMÜLLER [1993], ein ursächlicher Zusammenhang mit den farbgebenden Substanzen ist jedoch in keiner Testreihe nachgewiesen.

3.2.4 Screening auf krebserzeugende Eigenschaften eines neu entwickelten Farbstoffes mit Hilfe von Genotoxizitätstests

Ob ein neu auf den Markt kommender Azofarbstoff Anlaß zum Verdacht auf krebserzeugende Eigenschaften gibt, geht in den seltensten Fällen schon aus der Strukturformel hervor (im Gegensatz zu den hier besprochenen, schon lange auf dem Markt befindlichen Azofarbmitteln auf Basis krebserzeugender Amine). *In vitro* Standardtests auf Genotoxizität werden für das Screening auf Mutagenität und Kanzerogenität eingesetzt (gemäß Anhang VII der EU-Richtlinie 67/548/EWG) und die Prüfergebnisse als Teil des sogenannten Grunddatensatzes für Chemikalien (Neustoffe) bei der zuständigen Anmeldebehörde eingereicht. Im Regelfall wird ein bakterieller und ein nicht bakterieller Test ohne und mit metabolischer Aktivierung (induzierte Rattenleber, Homogenat mit v.a. oxidierenden Enzymen) durchgeführt. Die im bakteriellen Ames-Test eingesetzten *Salmonella Typhimurium*-Stämme besitzen selbst keine effiziente Azoreduktase. Enthält das Molekül (ein) über Azogruppen gebundene(s) aromatische(s) Amin(e) wird daher, um die Freisetzung allfällig im Molekül vorhandener genotoxischer Teilstrukturen bzw. Metabolite zu ermöglichen und damit natürliche Vorgänge im Organismus zu simulieren, der bakterielle Ames Test schon in der Grundstufe mit einer speziell für Farbstoffe entwickelten Methodenmodifikation nach PRIVAL & MITCHELL [1982] durchgeführt. Hierbei wird mit einem Hamsterleberhomogenat metabolisch aktiviert, das mit einem reduzierenden System (Co-Faktoren) ergänzt ist.

Geht ein Farbstoff aus diesen Screening-Tests mit zumindest einem positivem Ergebnis hervor, wird von einem genotoxischen Potential ausgegangen. Zur Klärung, ob irreversibel erbgutschädigende oder/und krebserzeugende Eigenschaften vorliegen, sind nach einem Entscheidungsbaum sofort weitere Prüfungen durchzuführen [TGD, 1996]. Eine Prüfung von krebserzeugenden Eigenschaften im Langzeittiersversuch erfolgt allerdings erst nach weiteren verdachterhärtenden Hinweisen aus Kurzzeittests.

3.2.5 Kanzerogenität einiger Azofarbmittel

Ein kleiner Teil der Azofarbmittel steht im dringenden Verdacht, beim Menschen Krebs zu verursachen. Es handelt sich dabei um diejenigen Farbstoffe, die aus krebserzeugenden Arylaminen der Kategorie 1 (beim Menschen bekanntermaßen krebserzeugend) oder 2 (Stoffe, die als krebserzeugend beim Menschen angesehen werden sollten) synthetisiert werden (MAK III. A1 und III. A2). Eine wichtige Rolle spielen dabei Farbstoffe aus doppelt diazotiertem Benzidin und Benzidin-abgeleiteten Komponenten. Die Herstellung von Benzi-

dinfarbstoffen wurde Anfang der 70er Jahre von den wichtigsten westlichen Herstellern eingestellt. Grund dafür war der Schutz der Arbeiter in der Produktion.

Der Zusammenhang zwischen aromatischen Aminen und dem Auftreten von Krebsgeschwüren wurde bereits vor über 100 Jahren gezeigt [REHN, 1895]. Rehn berichtete von Blasenkrebsfällen unter Arbeitern in der Anilin-Färbeindustrie.

Lange Zeit bestand jedoch die Lehrmeinung, daß Azofarbstoffe, auch wenn sie unter Verwendung von kanzerogenen aromatischen Aminen als Kupplungskomponente hergestellt worden sind, keine krebserzeugende Wirkung besäßen. Dies wurde mit der fehlenden Bioverfügbarkeit der krebserzeugenden Amine aus Farbstoffen begründet.

Ein vermehrtes Auftreten von Blasenkrebs wurde in Japan unter ostasiatischen Manuskript-schreibern und Kimonofärbern beobachtet [YOSHIDA, 1973]. [YOSHITA, 1933] berichtete von Lebertumoren bei Ratten, denen er die Azofarbstoffe Scharlachrot, o-Amino-azotoluol und 2'3-Dimethyl 1-4-Aminoazobenzol verfüttert hatte. Seit diesen Veröffentlichungen wurde eine Unzahl von Azofarbstoffen auf ihre Kanzerogenität überprüft. Auch wurde der Metabolismus der Azofarbstoffe in vielen experimentelle Studien gründlich erforscht. Die gewonnenen Erkenntnisse haben zur Korrektur der ursprünglichen Meinung geführt.

3.2.6 Absorption, Verteilung und Metabolismus der Azofarbstoffe

Allgemein: Ein Farbstoffmolekül, das über die Haut absorbiert wurde, oder von einem Kleinkind durch Saugen an gefärbten Textilien oder einem anderen gefärbten Produkt oral aufgenommen und im Gastrointestinaltrakt absorbiert wurde, wird über die Blutbahn im Körper verteilt und gelangt in die Leber, das Hauptstoffwechselorgan. Polare, gut wasserlösliche Farbstoffe (insbesondere Direkt-, Säure- oder Beizenfarbstoffe) gelangen wegen ihrer schlechten Resorbierbarkeit nach oraler Aufnahme allerdings teils unverändert in den Dickdarm und werden dort mit hohem Wirkungsgrad von anaeroben Bakterien reduktiv gespalten oder über die Faeces ausgeschieden. Erst die freigesetzten aromatischen Amine werden dann absorbiert und unterliegen weiteren metabolischen Umwandlungen in der Leber (s.u.), bevor sie, in Niere und Blase zusätzlichen toxisierenden Schritten ausgesetzt, vorwiegend über den Urin ausgeschieden werden. Entsprechende Spaltprodukte wurden in Tierversuchen und auch beim Menschen (im Harn) nachgewiesen.

Oral aufgenommene Azopigmente verlassen den Säugerorganismus weitgehend unverändert über den Darmtrakt, da sie durch die praktische Unlöslichkeit schwerer bioverfügbar sind. Eine Gefährdung ist angesichts von Untersuchungen, die im Tierversuch eine Resorption von Azopigmenten durch die Darmwand ergeben haben, sowie auf dem Weg der inhalativen Aufnahme, jedoch nicht auszuschließen [LANGER R., 1995].

Aromatische Amine als Verunreinigungen oder als Spaltprodukte können grundsätzlich über den Gastrointestinaltrakt, über die Haut, oder über den Atemtrakt absorbiert werden, wobei die Aufnahme rate von den chemischen Eigenschaften weiterer Ringsubstituenten mitbestimmt wird. Im Falle der gelisteten krebserzeugenden aromatischen Amine ist von einer hohen Absorptionsrate auszugehen.

Die Kanzerogenität von Azofarbstoffen setzt in jedem Fall aktivierende Schritte voraus, die elektrophile DNS-reaktive Intermediate hervorbringen.

Die vielstufigen Stoffwechselwege sehen für wasserlösliche Azofarbstoffe anders aus als für solche, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind [BROWN & DEVITO, 1993; HUNGER, K., CHIMIA 1994]:

Wasserlösliche Azofarbstoffe, die im oberen GI-Trakt schlecht absorbiert werden, unterliegen als erstes v.a. der mit hoher Wirksamkeit erfolgenden reduktiven Azospaltung durch anaerobe Darmbakterien. Dabei werden nach folgendem Schema aromatische Amine freigesetzt:



Diese Reaktion ist stark durch die elektronenziehende oder –gebende Natur der Ringssubstituenten beeinflusst.

Nach Absorption im Darmtrakt wird durch metabolische Oxidation in der Leber und weitere Toxifizierung in Niere und Blase (s.u.) seine DNS-reaktive Form gebildet. Darauf ist die kanzerogene Wirkung der in dieser Veröffentlichung diskutierten Farbstoffe vorwiegend zurückzuführen, so auch der Farbstoffe auf Benzidinbasis und auf Basis der substituierten Benzidine. Für Benzidin wird als DNS-reaktives Agens neben dem N-azetylierten Benzidinmolekül auch halb-reduzierter Farbstoff (Monoazoamin) diskutiert. Die gute Korrelation, die zwischen den Eigenschaften bakterieller Azoreduktasen in anaeroben Darmbakterien der Ratte und des Menschen beobachtet wurde, sollte hier Erwähnung finden.

Bei guter Fettlöslichkeit und guter Resorbierbarkeit sind als erste Schritte oxidative Umwandlungen in der Leber bevorzugt; dabei bleibt die Azobindung intakt. Die wichtigsten Phase I Metabolismuswege sind C-Hydroxylierung, N-Hydroxylierung und N-Demethylierung. N-Hydroxylierung an endständigen primären oder sekundären Aminogruppen mit nachfolgender Esterifikation (mit Glucuronat, Azetat oder Sulfat; Phase II Metabolismus) macht das Molekül wasserlöslich. Es wird über die Galle in den Darm oder über die Blase ausgeschieden. Die Estergruppe kann unter Bildung des sehr reaktiven Nitreniumions in der Blase abgespalten werden und dann mit einer nukleophilen Gruppe der DNS reagieren (genotoxischer Mechanismus der Kanzerogenität). Das Nitreniumion ist auch ein möglicher Metabolit nach Demethylierung. Auf diese Art verstoffwechselbare Farbstoffe können ohne Freisetzung der zugrundeliegenden aromatischen Amine (i.e. ohne reduktive Spaltung der Azogruppe) krebserzeugend wirken; letzteres ist für das Leberkanzerogen Dimethylaminobenzol nachgewiesen.

Die aus wasserunlöslichen Farbstoffmolekülen in der Leber entstandenen wasserlöslichen Glukuronate können nach ihrem Transport über die Galle in den Darm dem für wasserlösliche Azofarbstoffe typischen Stoffwechselweg (reduktive Spaltung durch anaerobe Darmbakterien) unterliegen.

Auch durch direkte Oxidation einer Azo-Gruppe zu einem hochreaktiven elektrophilen Diazoniumsalz kann eine Aktivierung erfolgen.

Das kanzerogen wirksame Derivat des aromatischen Amins, das Nitreniumion bzw. seine acetylierte Form, entsteht beim Menschen, wie oben angeführt, vorwiegend erst in der Blase, weswegen typischerweise eine weitgehende Organspezifität der krebserzeugenden Wirkung im Menschen beobachtet wird. Diese Organspezifität und die hohe kanzerogene Potenz des Benzidins waren schließlich auch Ursache für die Entdeckung und eindeutige Zuweisbarkeit seiner krebserzeugenden Wirkung am Menschen.

Azoreduktasen wurden in vielen Organen und Geweben verschiedener Säugerspezies nachgewiesen [BROWN & DEVITO, 1993]. So können geringere Mengen kanzerogen wirksamer Derivate auch in anderen Organen des Menschen entstehen. Im Tierversuch ist Blasenkrebs nicht die einzige und nicht einmal typische Tumorform, die mit Exposition gegenüber diesen Stoffen verknüpft ist. Benzidinfarbstoffe rufen z.B. in der Ratte weitaus häufiger Leberkarzinome hervor.

Wurde bei der Farbmittelherstellung das Kupplungsprodukt chemisch weiter umgesetzt, zum Beispiel durch entmethylierende Kupferung, entsteht bei der Rückspaltung ein anderes Amin als die ursprünglich eingesetzte Diazokomponente. Es scheint daher bei der Bewertung von Azofarbstoffen sinnvoll, nicht nur vom eingesetzten Amin, sondern auch vom Endprodukt der Synthese auszugehen.

3.3 Exposition, Bioverfügbarkeit, Risikoabschätzung

Vier Personengruppen sind Azofarbmitteln in unterschiedlicher Weise und Intensität ausgesetzt [MENSINK et al., 1997]:

- Arbeiter in der Färbeindustrie
- Arbeiter in der Textilindustrie
- Kleinkinder, die an gefärbten Spielzeugen, Papier und Textilien lutschen
- Konsumenten durch Tragen von gefärbter Bekleidung

Die Gefährdung sinkt in der angegebenen Reihenfolge.

Arbeiter in der Färbeindustrie sind täglich einer hohen Konzentration an Farbmitteln ausgesetzt, die Aufnahme in den Körper kann sowohl bei Exposition über die Haut, als auch durch Inhalation oder, selten, durch Verschlucken erfolgen, was die Gefährdung weiter erhöht. Das Risiko hängt in hohem Maße von den Arbeitsbedingungen ab.

Arbeiter in der Textilindustrie sind stärker gefährdet als "normale" Konsumenten, da sie ausschließlich mit neuen Kleidungsstücken hantieren, aus denen weit mehr Farbe freigesetzt wird ("ausbluten"), als von bereits gewaschenen Textilien.

Das Ausmaß des Kontaktes des Verbrauchers mit einem Gebrauchsgegenstand ist ein wichtiges Kriterium zur Abschätzung eines Gesundheitsrisikos. Tritt kein Kontakt auf, so kann auch kein krebserzeugendes Amin in den Körper gelangen. Hautkontakt mit Kleidungsstücken oder durch Kosmetika stellt eine nicht zu vernachlässigende Form der Exposition dar. Orale Aufnahme, insbesondere bei Kleinkindern, darf nicht außer acht gelassen werden, da ständiges Lutschen an gefärbten Textilien und anderen Produkten eine höhere Gesamtbelastung verursacht.

3.3.1 Exposition bei der Herstellung

Die Herstellung der Farbmittel erfolgt in geschlossenen Systemen, sodaß eine Exposition gegenüber den Ausgangs- und Endprodukten der Synthese nur bei bestimmten Arbeitsschritten auftritt (z.B. Installationen, Befüllung und Reinigung der Kessel, Chargenziehen). Vorwiegend erfolgt eine Exposition über die Haut und die Atemwege. Obwohl für Arbeitsplätze der großen Hersteller von einer weitgehenden Einhaltung der internen arbeitshygienischen und persönlichen Schutzvorschriften ausgegangen werden kann, hat eine Prüfung der Eignung der empfohlenen persönlichen Schutzkleidung selten stattgefunden. Auch persönliche Messungen und Meß- und Monitoringdaten fehlen meist, um die Wirksamkeit der Schutzmaßnahmen verfolgen zu können. Mittels gezielter Meßprogramme wurden von EU-Überwachungsbehörden große Diskrepanzen zwischen nominalen und realen Schutzfaktoren festgestellt [2. Workshop on Risk Assessment, 1997].

3.3.2 Exposition bei der Weiterverwendung

Unter den möglichen Expositionsrouten ist der Hautkontakt bei den potentiell exponierten Arbeitnehmern in der Färbindustrie am wesentlichsten. Der Gefährdung von Arbeitnehmern über den inhalativen Expositionsweg wird soweit möglich dadurch begegnet, daß Farbmittel von den Herstellern zunehmend nicht mehr in Pulverform sondern als Granulat oder in Lösung angeboten werden. Hohen Expositionsdosen ausgesetzt sind insbesondere Arbeitnehmer in Färbereien beim Einwiegen und Mischen von Farbstoffpulver sowie beim Färben und Bedrucken der Textilien selbst.

Für das Einwiegen und Mischen von Farbmittel in Pulverform wurden in den USA 8 h-Messungen an entsprechenden Arbeitsplätzen durchgeführt und ergaben Raumluftkonzentrationen im Bereich von 0.007 bis 0.56 mg/m³ [US EPA, 1990]. Unter Zuhilfenahme von Modellrechnungen nach dem TGD [1996] können Expositionen bei verschiedenen Tätigkeiten am Arbeitsplatz abgeschätzt werden: beim Färben mit pastösen bzw. pulverigen Farbstoffen 1 bis 5 mg/cm² Hautoberfläche/Tag, beim Einwiegen und Mischen bis zu 5 mg/cm³ Umgebungsluft/Tag (Inhalationsexposition ist bei Granulatformulierungen vernachlässigbar) [2. Workshop, 1997]. Vergleicht man letzteren Wert mit den von der US EPA veröffentlichten gemessenen Konzentrationen (s.o.), so sieht man, daß die "worst case"-Berechnung im Simulationsmodell hier die Expositionsdosen überschätzt hat. Arbeitnehmerschutzmaßnahmen können – abhängig von ihrer Eignung und rigorosen Anwendung - die Exposition und damit Gesundheitsrisiken reduzieren. Eine "Nullexposition" in der Praxis jedoch nicht erzielbar [ANLIKER, R. & STEINLE, 1988]. Hinsichtlich der Wirksamkeit von internen arbeitshygienischen und persönlichen Schutzvorschriften gelten die Ausführungen im vorigen Kapitel. Zudem ist in den Färbereien nicht von einer rigorosen Einhaltung der Gesundheitsschutzvorschriften durch die Betroffenen auszugehen.

Es ist nachgewiesen worden, daß Arbeiter, die pulverförmigen Farbstoffen auf Benzidinbasis ausgesetzt waren, Benzidin und -Metabolite über den Urin ausschieden [BOENINGER, M., 1980, zitiert in: ANLIKER, R. & STEINLE, 1988; und MEAL, P.F. et al., 1981]. Mit den begrenzten Basisdaten, die zur Verfügung stehen, kann das zusätzliche Krebsrisiko bei einer bestimmten Luftkonzentration am Arbeitsplatz über 8 h und der daraus resultierenden Benzidinkonzentration im Harn abgeschätzt werden. Urinkonzentrationen von aromatischen Aminen aus Farbstoffen können sogar dazu dienen, die Befolgung von Arbeitsplatzhygiene- und persönlichen Schutzmaßnahmen zu überwachen.

3.3.3 Exposition der Verbraucher

Produkte, die kanzerogene Azofarbstoffe enthalten können, sind Textilien, Lederprodukte, Pelze, Papier, Karton, Mineralölprodukte, Schreib- und Zeichenwaren (ausgenommen Bleistifte und Kreiden) und Heimwerker-Textilfarben. Eine Exposition des Verbrauchers gegenüber Farbmitteln findet nur dann statt, wenn vorher der Farbstoff oder das Pigment vom Substrat auf die Haut migriert. Für die Abschätzung eines eventuell bestehenden Risikopotentials ist es daher maßgeblich, ob das betreffende Kleidungsstück hautnah oder hautfern getragen wird. Als hautnah sind jene Artikel zu bezeichnen, die zu einem großen Teil direkt mit der Haut in Kontakt treten können, wie zum Beispiel Blusen, Hemden oder Unterwäsche. Als hautfern gelten demnach Artikel, die nur mit einer kleinen Oberfläche direkt mit der Haut in Kontakt treten, zum Beispiel gefütterte Artikel, Jacken u.ä. Für die Entfaltung einer toxischen Wirkung muß das Farbmittel außerdem in den Organismus gelangen, das heißt, durch

die Haut eindringen. Laut Untersuchungen durchdringen die Haut bis zu 1% der auf die Haut gelangenden Farbmittel, in der Regel aber deutlich weniger [LCG, 1997].

Für den Verbraucher, der mit derartigen Farbmitteln gefärbte Textilien oder Lederwaren körpernah trägt, gibt es nur bei Textilien die Möglichkeit, durch Waschen vor dem ersten Tragen die Menge an Farbstoff, gegenüber welcher Exposition stattfinden kann, und damit das Risiko zu minimieren, jedoch nicht, es zu beseitigen. 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. Die dermale, externe Exposition ist abhängig vom Farbstofftyp, vom Textilmaterial, dem Farbstoffgehalt und der Echtheit der Färbung. Versuche auf Schweißechtheiten von gefärbten Textilien sowie die Bestimmung von Migrationsfaktoren im Tragesimulator wurden durchgeführt, um Anhaltspunkte für realistische externe dermale Expositionsdosen zu erhalten [PLATZEK, 1996]. Die Schwankungsbreite in den Ergebnissen ist naturgemäß sehr groß. So wurde z.B. im Rahmen eines Projektes der Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers (ETAD) die Schweißechtheit gefärbter Textilien untersucht. Dabei wurden aus je 500 cm² Mengen im Bereich von 0.4 µg bis 0.4 mg Farbstoff pro simuliertem Trageereignis freigesetzt. Das Ausmaß der Hautpenetration hängt von den chemisch-physikalischen Eigenschaften, wie u.a. Molekülgröße, -form, -ladung und Löslichkeitsverhalten des Farbstoffes ab. Farbmittel in Ionenform können nach von der ETAD beauftragten Messungen die Hautbarriere um Zehnerpotenzen weniger gut überwinden als ungeladene Moleküle [zitiert in: ANLIKER, R. & STEINLE, 1988].

Bei der "worst case"-Annahme einer 100%igen Hautresorption (100-facher Wert der als realistisch angenommenen maximalen Durchdringungsrate, s.o.) ergäbe sich aus den von der ETAD erhobenen Freisetzungsraten eine innere Belastung von ca. 0.01 bis 7 µg Farbstoff/kg Körpergewicht pro Trageereignis. Aus dieser Farbstoffdosis könnten – wieder im schlimmsten Fall – aromatische Amine zu 100% freiwerden; dies würde der kanzerogen wirksamen Dosis entsprechen. Eine 100%ige Spaltungsrate ist aber sehr unwahrscheinlich. Schätzungen zufolge beträgt die Rate der tatsächlich abgespaltenen Amine 25 bis 30% [LCG, 1997].

Der Arbeitskreis "Textilien" des BgVV Berlin geht aufgrund der bisherigen Erkenntnisse bei Farbstoffen von einem mittleren Freisetzungsgrad aus Textilien von 0.1% pro Tag aus [PLATZEK, 1996].

Dazu käme bei Kleinkindern die Belastung durch orale Aufnahme und Resorption im Gastrointestinaltrakt. Das Risiko ist damit entsprechend höher.

Zur Abschätzung des Krebsrisikos wäre der inneren Expositionsdosis die (im Tierversuch) ermittelte kanzerogene Dosis des auslösenden Agens (zumeist des/r reduktiv abgespaltenen aromatischen Amins/e) gegenüberzustellen, sofern vorhanden.

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 Anteil freier, nicht ionisch oder kovalent an die Textilfaser oder Leder gebundener Moleküle des Farbstoffes und verunreinigender aromatischer Amine im Produkt wird durch Waschen weitgehend beseitigt, und damit entfällt eine initiale äußere Expositionsquelle.

Farbpigmente werden wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln (im Vergleich mit löslichen Farbstoffen) als biologisch weitgehend inert bezeichnet. Dies mag weitgehend zutreffen, da für die reduktive Spaltung durch anaerobe Darmbakterien (s.u.) ein Minimum an Wasserlöslichkeit Voraussetzung ist: Als limitierend

wird angenommen, daß ein praktisch wasserunlösliches Pigment nicht durch die Bakterienwand dringen kann [BROWN & DEVITO, 1993]. Die biologische Nichtverfügbarkeit kann aber nicht als absolut angesehen werden. Besonders nach oraler Aufnahme ist auch bei Pigmenten die Freisetzung geringer Mengen krebserzeugende aromatische Amine nicht auszuschließen, wobei als Ausgangsstoffe hier v.a. lösliche Verunreinigungen (Monoazoverbindungen) in Betracht kommen [PLATZEK, 1996; MENSINK et al., 1997]. Nachweise dafür wurden in Untersuchungen mit Farbpigmenten auf Basis von 3,3'-Dichlorbenzidin (Kategorie 2) erbracht, nachdem diese mit widersprüchlichen Ergebnissen geprüft worden waren [zitiert in: CLARKE, E.A. & STEINLE, 1995, und: PLATZEK, 1996]. Während einige Pigmente im Ames Test genotoxisch wirkten, hat die Fütterung hoher Dosen repräsentativer 3,3'-Dichlorbenzidin- und anderer Pigmente über zwei Jahre jedenfalls keinen Hinweis auf krebserzeugende Wirkungen ergeben [ANLIKER, R. & Clarke, E.A., 1980].

Die angesprochenen Unsicherheiten bei Farbpigmenten sind auf die lückenhafte Informationslage zurückzuführen und darauf, daß Farbmittel, so auch Pigmente, sich oft aus einer hauptsächlichsten Komponente (die nominale chemische Struktur) und vielen identifizierten und nicht identifizierten Nebenkomponten bzw. Verunreinigungen zusammensetzen (technische Produkte werden vermarktet). Vorsicht ist also angebracht.

Dennoch ist abweichend von Farbstoffen bei Pigmenten von einer relevanten Verbraucherexposition nicht auszugehen.

3.4 Strategie zur Reduktion des Krebsrisikos durch Azofarbmittel

Aus der Möglichkeit zur reduktiven Spaltung leitet sich der Verdacht ab, daß alle Azofarbmittel, die ein im Stoffwechsel freisetzbare karzinogenes, aromatisches Amin enthalten, ein krebserzeugendes Potential besitzen. Wegen der großen Zahl der möglichen Kandidaten (über Hundert) erscheint es nicht möglich und vertretbar, diesen Verdacht in jedem Einzelfall durch den nach den üblichen Kriterien zur Einstufung erforderlichen Tierversuch zu belegen. Man ist daher auf wissenschaftlich vertretbare Hilfskonstruktionen angewiesen. Die MAK – Kommission hat 1988 empfohlen, eine Gefährdung exponierter Personen durch geeignete Maßnahmen dadurch zu verhindern, daß die Stoffe so gehandhabt werden, als ob sie eingestuft wären, wie es der kanzerogenen bzw. kanzerogen verdächtigen Aminokomponente entspricht. Bestehen hingegen Hinweise darauf, daß das Farbmittel selbst – zum Beispiel Pigmente – oder kanzerogene Spaltprodukte nicht bioverfügbar sind, so sollte dies experimentell oder durch Biomonitoring belegt werden. Der Verdacht auf ein krebserzeugendes Potential kann auch durch einen geeigneten Tierversuch ausgeräumt werden.

In der österreichischen MAK-Werte-Liste sind die Stoffe der Gruppe III A1 eindeutig als krebserzeugend ausgewiesene Arbeitsstoffe, die der Gruppe III A2 solche, die sich im Tierversuch eindeutig als krebserzeugend erwiesen haben. Die Forderung nach Einsatzverzicht ist verbreiteter Bestandteil der Lieferbedingungen von Bekleidungsherstellern, unabhängig von den Anforderungen der Öko-Standards.

Krebserzeugende Arylamine, die ehemals zur Synthese von Farbstoffen verwendet wurden - oder noch heute eingesetzt werden -, aus der MAK-Werte-Liste 06/1995:

MAK III A1 (beim Menschen erfahrungsgemäß krebserzeugend)4-Aminodiphenyl

- 2-Naphthylamin
- Benzidin

MAK III A2 (im Tierversuch krebserzeugend)

- o-Amino-azotoluol
- 2-Amino-4-nitrotoluol
- o-Anisidin
- p-Chloranilin
- 4-Chloro-o-toluidin
- 2,4-Diaminoanisol
- 4,4'-Diaminodiphenylmethan
- 3,3'-Dichlorbenzidin
- 3,3'-Dimethoxybenzidin (o-Dianisidin)
- 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan
- 3,3'-Dimethylbenzidin (o-Tolidin)
- p-Kresidin
- 4,4'-Methylen-bis-2-chloranilin und seine Salze
- 4,4'-Oxydianilin
- 4,4'-Thiodianilin
- o-Toluidin
- 2,4-Toluyldiamin
- 2,4,5-Trimethylanilin

MAK III B (begründeter Verdacht auf krebserzeugendes Potential)

- Anilin

3.5 Ausblick

Die Molekülstrukturen erstmals auf den EU-Markt kommender Farbstoffe geben im Anmeldeverfahren für Neue Stoffe immer seltener Anlaß zum Verdacht, daß sie im Menschen krebserzeugend wirken. So wurde für bisher im Tierversuch geprüfte vollsulfonierte Azofarbstoffe (Sulfonsäure als Substituent auf allen aromatischen Amin-Teilstrukturen) kein Beweis für ein karzinogenes Potential festgestellt, einige halb- bzw. teil-sulfonierte Verbindungen haben sich aber als Karzinogene erwiesen; einen guten Überblick bietet die Publikation von BROWN und DEVITO, 1993.

Aber nur 5 bis 10% aller Farbstoffe auf dem Markt sind Neue Stoffe gemäß Chemikaliengesetz.

Problematisch bleibt der Markt hinsichtlich schon lange eingeführter Farbstoffe (in der EU Altstoffe mit einer sog. EINECS-Nummer), die viel billiger produziert werden können. Eine Ursache dafür ist, daß es für sie keine Prüfungsverpflichtung gibt, sofern sie nicht für eine Risikobewertung gemäß Altstoffverordnung (793/93/EWG) auf eine "Prioritätenliste" gesetzt werden (dazu sind aber die pro Jahr vermarkteten Mengen einzelner Farbstoffkandidaten vergleichsweise zu gering). Die ETAD gibt an, daß etwa 2500 Farbmittel auf dem Markt angeboten werden, davon mehr als die Hälfte Moleküle mit einer oder mehreren Azogruppen [CLARKE, E.A. & STEINLE, D., 1995].

Als problematisch stellen sich auch die erwähnten Erkenntnisse dar, daß auch solche Azofarbstoffe krebserzeugend wirken können, die nicht bekannt krebserzeugenden Teilstrukturen enthalten und zur Aktivierung keine reduktive Spaltung benötigen.

Bei dieser großen Anzahl und Menge nicht ausreichend getesteter organischer Farbmittel auf dem Markt müssen Gruppenbewertungen herangezogen werden. Sind die Verdachtsmomente so klar wie im Falle der Farbmittel auf Basis krebserzeugender aromatischer Amine, müssen Maßnahmen gesetzt werden, die die Exposition reduzieren und bis zu Totalverboten reichen sollten. Daß die westliche Farbstoffindustrie dies im Prinzip auch so sieht, hat sie durch die schon in den 70er Jahren begonnenen Substitutionsanstrengungen bei Farbstoffen auf Basis krebserzeugender aromatischer Amine bewiesen. Mit 1971 haben die wichtigsten Hersteller den Ausstieg aus der Benzidinfarbstoffproduktion vollzogen, gefolgt durch den freiwilligen graduellen Ausstieg aus der Produktion von Farbstoffen (nicht Pigmenten !) auf Basis von o-Tolidin und o-Dianisidin in den 80ern. Dies gilt nicht für die Hersteller in Ländern der dritten Welt, die auf dem Markt für Textil- und Lederprodukte großes Gewicht haben. Für diese Länder gilt leider, daß ein Ausstieg aufgrund der technischen und ökonomischen Vorteile, die diese Azofarbmittel der ersten Generation bieten, noch nicht in Sicht ist.

Aber auch in der EU kommen immer noch Farbmittel neu auf den Markt, die auf aromatischen Aminen basieren, welche nicht in Langzeittversuchen auf krebserzeugende Eigenschaften getestet worden sind, bzw. sofern es solche Prüfberichte gibt, sind diese nicht veröffentlicht und auch den Behörden nicht zugänglich. Dies beweist, daß die bisherigen Bemühungen der Farbmittelhersteller noch Spielraum für nachhaltig konsequentes, verantwortungsbewußtes Handeln übriggelassen haben. Ein guter Anfang könnte damit gemacht werden, lückenlos alle aromatischen Amine, die zur Synthese von Farbmitteln verwendet werden, mittels geeigneter Kurzzeittests auf Genotoxizität und mögliche Kanzerogenität zu screenen und die gewonnenen Erkenntnisse zur Verfügung zu stellen.

4 UNTERSUCHUNG GEFÄRBTER GEGENSTÄNDE DURCH DAS UMWELTBUNDESAMT

Im Umweltbundesamt wurden im ersten Halbjahr 1998 insgesamt 99 in ganz Österreich erworbene Leder-, Textil-, Woll- und Plüschgegenstände bis auf eine Ausnahme (2-Amino-4-nitrotoluol) auf die in der Azofarbstoffverordnung zitierten aromatischen Amine untersucht. In diesem Kapitel werden die gesetzlichen Grundlagen in Österreich erörtert, die Untersuchungsergebnisse präsentiert und deren Konformität mit der ‚Azofarbstoffverordnung‘ beleuchtet.

4.1 Gesetzliche Grundlagen und Prüfcertifikate

4.1.1 Azofarbstoffverordnung

Die Verordnung des BM für Frauenangelegenheiten und Verbraucherschutz über das Verbot der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe und Azopigmente bei Gebrauchsgegenständen (Azofarbstoffverordnung) wurde im Juli 1998 im Bundesgesetzblatt 241/98 veröffentlicht. Demnach ist es verboten, nach dem 1. Jänner 1999 Gebrauchsgegenstände in Verkehr zu bringen, bei deren Herstellung Azofarbstoffe oder Azopigmente verwendet wurden, die eines von 20 angeführten krebserzeugenden Arylaminen abspalten können. Die Verwendung der verbotenen Azofarbstoffe oder Azopigmente gilt bei einem Gehalt von mehr als 30mg eines der 20 angegebenen Arylamine pro Kilogramm des untersuchten Gegenstandes als nachgewiesen. Für die angegebenen 20 Arylamine existieren derzeit anerkannte und validierte Nachweismethoden. Die Verordnung geht davon aus, daß die Azofarbstoffe aus Textilien vom Hautschweiß aufgespalten und die so entstandenen aromatischen Amine durch die Haut aufgenommen werden können.

Bei den in der Verordnung angegebenen Arylaminen handelt es sich um diejenigen aromatischen Amine, die in den MAK III A1 und III A2 aufgelistet sind. Nicht berücksichtigt wird o-Anisidin. Grund dafür ist die fehlende gesicherte Nachweismethode. Eine Unterscheidung zwischen Farbstoffen und Pigmenten wird nicht getroffen, da für eine Gefährdung des Benutzers nicht maßgeblich ist, woher die Belastung stammt, sondern nur wie hoch sie ist. Sollten sich krebserzeugende oder –verdächtige Arylamine im Test aus Gebrauchsgegenständen lösen, die mit Azopigmenten behandelt wurden, so ist auch die Anwendung dieser Pigmente verboten.

Unter den Gebrauchsgegenständen werden als Beispiel angeführt: Kleidung, Bettwäsche, Bettdecken und Kopfpölster, Perücken und Haarteile, Schmuckgegenstände, die auf der Haut getragen werden, Armbänder, Krabbeldecken für Säuglinge und Kleinkinder und andere.

4.1.2 Öko-Tex-Standard 100 bzw. 1000

Es gibt bereits eine Vielzahl von Aktivitäten innerhalb der gesamten textilen Kette, um die Umwelt und den Verbraucher zu schützen. Die heute hergestellten Textilien sind – bei Verwendung ökotoxikologisch überprüfter Ausgangsmaterialien und unter Anwendung moderner Verfahren allgemein als umweltverträglich und gesundheitlich unbedenklich zu bezeichnen. Ohne Zweifel sind überall Verbesserungen möglich, vor allem in Ländern, in denen Umwelt- und Arbeitsschutz nicht dem europäischen Standard entsprechen.

Das wichtigste Textil-Label in Österreich, Deutschland und großen Teilen Europas ist der Öko-Tex-Standard 100 der Internationalen Gemeinschaft für Forschung und Prüfung auf dem Gebiet der Textilökologie. Zur Zeit umfaßt sie 15 Institute in 15 verschiedenen Ländern. Die Kennzeichnung wird an Textilien verliehen, wenn diese bestimmte Kriterien erfüllen.

Die Verwendung von Farbstoffen, die krebserzeugend sind oder die unter reduzierenden Bedingungen krebserzeugende Arylamine der MAK – Liste Gruppe III A1 und III A2 abspalten können, ist untersagt.

Eine Gruppe von Anforderungen besteht für die Echtheiten der Textilien und damit auch der Färbemittel. Auf den ersten Blick ist nicht ersichtlich, warum Echtheiten eine toxikologische Größe darstellen sollten. Der Grund, sie dennoch als ein Bewertungskriterium heranzuziehen ist der Umstand, daß Farbstoffe, die fest auf dem Gewebe fixiert sind, nicht auf die Haut wandern und dort zu Gesundheitsproblemen führen können. Deshalb wird von den geprüften und zertifizierten Textilien ein gewisser Mindeststandard für Naßechtheiten verlangt, nämlich für die Wasch-, Wasser-, Reib-, Schweiß- bzw. Speichelechtheit. Letztere gilt für Babytextilien, da Babys gewöhnlich weniger schwitzen als vielmehr an der Kleidung oder an Kissen lutschen. Obgleich die Anforderungen nicht sehr streng zu sein scheinen, ist dennoch eine besondere Farbstoffauswahl notwendig. In der Regel macht es keine Schwierigkeiten, die geforderten Kriterien mit Reaktiv- oder Küpenfarbstoffen zu erreichen, aber nicht in allen Fällen mit Direktfarbstoffen auf Grund ihrer erheblich niedrigeren Echtheitsniveaus. Hier erreichen die Echtheiten bei tiefen Tönen trotz kationischer Nachbehandlung nicht die geforderten Werte.

Weitere Anforderungen betreffen Grenzwerte für extrahierbare Schwermetallgehalte, Pestizide, chlorierte Phenole leicht flüchtige Komponenten und Geruch.

Tabelle 4: Für Textilien, die nach dem Öko-Tex-Standard 100 zertifiziert wurden, gelten unter anderem folgende Grenzwerte und Echtheiten:

Produktklasse	Baby	mit Hautkontakt	ohne Hautkontakt	Ausstattungs-materialien
pH-Wert	4,0 - 7,5	4,0 - 7,5	4,0 - 9,0	4,0 - 9,0
FARBMITTEL				
abspaltbare Amine	nicht verwendet ¹⁾			
Krebserregende Farbmittel	nicht verwendet			
Allergisierende Farbmittel	nicht verwendet ¹⁾			
FARBECHTHEITEN (ANBLUTEN)				
Wasserechtheit	-	3	3	3
Schweißechtheit sauer	-	3 - 4	3 - 4	3 - 4
Schweißechtheit alkalisch	-	3 - 4	3 - 4	3 - 4
Reibechtheit, trocken ²⁾	4	4	4	4
Reibechtheit, naß ²⁾	2 - 3	2 - 3	2 - 3	2 - 3
Speichel- und Schweißechtheit	echt	-	-	-

1) Bestimmungsgrenzen:

- für kanzerogene Amine: 20 ppm / für allergisierende Farbstoffe: 60 ppm

2) zulässige Mindest-Reibechtheitszahl bei Pigment-, Küpen- oder Schwefelfarbstoffen:

- trocken: 3 / naß: 2

Die Konsequenz des Öko-Tex-Standards 100 ist eine garantierte Mindestqualität der nach diesem oder anderen Standards zertifizierten Textilien, sodaß bessere, mitunter aber auch teurere Farbstoffe verwendet oder die Färbungen ausreichend gespült werden müssen. Anforderungen bezüglich einer umweltverträglichen Erzeugung der ausgezeichneten Textilien werden allerdings nicht gestellt.

4.1.3 SG-Schadstoffgeprüft

Ein weiteres Prüfzeichen ist das Schadstoffgeprüft-Zeichen (SG-Zeichen) der TÜV Rheinland Sicherheit und Umweltschutz GmbH. Dieses Prüfzeichen wird bei Schuhen, Lederwaren, Lederbekleidung und Lederprodukten angewendet. Analog dem Ökotex-Standard 100 darf auch in Produkten, die mit dem SG-Zeichen versehen sind, die Verwendung von verbotenen Azofarbstoffen nicht nachweisbar sein.

Die Textilien werden in Gruppen eingeteilt, die ihren Bestandteilen entsprechen. Die Gruppeneinteilungen lauten wie folgt:

- Leder und Pelz
- Textilien
- Lederfaserwerkstoffe
- Pappe, Papier, Holz, Cellulosefaser und Kork
- Klebstoffe
- Kunststoff, Kautschuk und Kunstleder

Innerhalb dieser Gruppen wird zwischen Produkten für Erwachsene und für Kleinkinder unter 36 Monaten unterschieden.

Grenzwerte gelten für: Reibechtheiten sauer/alkalisch, pH-Wert des wäßrigen Extrakts, Formaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd, Pentachlorphenol, chlorierte Phenole, Pestizide, Holzschutzmittel, allergisierende Dispersionsfarbstoffe, Chrom VI, lösliche mineralische Gerbstoffe, auswaschbare Stoffe sowie für 10 Schwermetalle.

Die mit dem SG-Zeichen ausgezeichneten Fertigprodukte und Materialien werden regelmäßig in Stichproben überprüft. Alle erteilten Zertifikate werden in einer Datenbank erfaßt.

4.1.4 TOXPROOF® für Textilien und Bekleidung

Beim Prüfzeichen TOXPROOF® für Textilien und Bekleidung der TÜV Rheinland Sicherheit und Umweltschutz GmbH wird in drei Gruppen zwischen Textilien, die hautnah oder hautfern getragen werden, sowie in Textilien für Kleinkinder unter 36 Monaten unterschieden. Auch hier darf die Verwendung von verbotenen Azofarbstoffen in keiner Gruppe nachweisbar sein. Die Grenzwerte für die übrigen Parameter sind ähnlich denen des Ökotex-Standards 100 und des Schadstoffgeprüft-Zeichens.

4.2 Untersuchungsergebnisse des Umweltbundesamtes

Das Umweltbundesamt führte 1997 - 1998 eine Untersuchung auf Azofarbstoffe in Leder-, Woll-, Textilprodukten und Plüschtieren durch, wobei bis auf eine Ausnahme (2-Amino-4-nitrotoluol) alle nach der Azofarbstoffverordnung verbotenen Arylamine erfaßt wurden. Die Ergebnisse dieser Studie sind nach dem Farbträger - Wolle, Plüsch, Leder und Textil - auf den folgenden Seiten angeführt.

Die Bestimmung der aromatischen Amine zum Nachweis der Azofarbstoffe erfolgte nach §35 Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG 82.02/2 bzw. 82.02/3). Diese deutsche amtliche Methode beschreibt ein Verfahren zum Nachweis der Verwendung verbotener Azofarbstoffe.

Die zu untersuchende Probe wird in citratgepufferter wäßriger Lösung (pH = 6) bei 70°C in einem geschlossenen Gefäß mit Natriumdithionit behandelt. Die dabei durch reduktive Spaltung freigesetzten Amine werden unter Verwendung von Kieselgursäulen gereinigt und in eine tert. Butylmethyletherphase überführt.

Dieser Extrakt wird am Turbo-Vap (40°C, 1 bar) schonend eingengt und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Der Nachweis der Amine erfolgt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Diodenarray-Detektor und Gaschromatographie mit massenspezifischem Detektor. Der bei beiden unabhängigen chromatographischen Verfahren erhaltene geringere Wert wurde zur Ergebnisermittlung herangezogen, da erhöhte Werte auf Coeluenten zurückzuführen sind.

4.2.1 Wollprodukte

Das Umweltbundesamt untersuchte Ende 1997 neun Paar Socken, fünf Paar Wollhandschuhe und sechs Kinderstrumpfhosen aus Wiener Geschäften auf Azofarbstoffe. In der nachfolgenden Tabelle 5 sind Marke, Farbe und Material sowie der Gehalt an aromatischen Aminen, welche in den Textilien nachgewiesen wurde, zusammengefaßt.

Erfreulich war, daß ausnahmslos alle Textilien die Anforderungen der neuen Verordnung (max. 30 mg/kg einer Einzelsubstanz) einhielten. Nur in einem Fall (Handschuhe aus Peru) wurde eine Konzentration in der Höhe von rd. $\frac{3}{4}$ des geforderten Grenzwerts festgestellt; die nachgewiesenen Einzelsubstanzen waren der krebserzeugende Stoff Dimethoxybenzidin (um 22,5 mg/kg) und geringe Mengen an Benzidin.

Tabelle 5: Untersuchungsergebnisse der Wollprodukte

Lab.Nr.	Produkt	Marke	Bezugsquelle	Farbe	Material	Aromat.* Amine in Summe mg/kg
S9710 3050	Kinderstrumpfhose	nicht bekannt	Mega Socks	Blau meliert mit bunten Motiven	70 % Baumwolle, 25 % Polyamid, 5 % Elasthan	1
S9810 3051	Kinderstrumpfhose	Cronert	Mega Socks	Bunt	85 % Baumwolle, 12 % Polyamid, 3 % Elasthan	n.n.
S9710 3052	Kinderstrumpfhose	Zimm	Mega Socks	Grün, blickdicht	80 % Baumwolle, 20 % Polyamid	n.n.
S9710 3053	Socken mit rutsch- fester Laufsohle	nicht bekannt	DM	Grün	80 % Baumwolle, 20 % Polyamid	n.n.
S9710 3054	Kindersocken	Bärenmarke by Cesco	DM	Weiss-orange mit Bärenmotiv	80 % Baumwolle, 10 % Polyamid, 10 % Lycra	n.n.
S9710 3055	Kinderstrumpfhose	Ölz	DM	Lila	80 % Baumwolle, 15 % Polyamid, 5 % Lycra	n.n.
S9710 3056	Handschuhe	Ergee International	Dohnal, Haus d. Kindes	Schwarz mit bunten Fingerkuppen	35 % PA, 12 % Pol., 3 % Elasthan	n.n.
S9710 3057	Kindersocken	nicht bekannt	Dohnal, Haus d. Kindes	Blau- weiss gestreift	100 % Baumwolle	n.n.
S9710 3058	Kindersocken	nicht bekannt	Dohnal, Haus d. Kindes	Rot, bunt gestreift	100 % Baumwolle	<1
S9710 3059	Kinderstrumpfhose	Ölz	Dohnal, Haus d. Kindes	Orange mit Blumenmotiv	80 % Baumwolle, 18 % Polyamid, 2 % Lycra	n.n.
S9710 3060	Kinderstrumpfhose	Edoo	Dohnal, Haus d. Kindes	Blau	75 % Baumwolle, 25 % Polyamid	n.n.
S9710 3061	Kindersocken	Baby Socks (Lycra only by Du- pont)	Dohnal, Haus d. Kindes	Blau, bunt gestreift	75 % Baumwolle, 23 % Polyamid, 2 % Elasthan	<1

Fortsetzung Tabelle 5: Untersuchungsergebnisse der Wollprodukte

Lab.Nr.	Produkt	Marke	Bezugsquelle	Farbe	Material	Aromat.* Amine in Summe mg/kg
S9710 3062	Kindersocken	Baby Socks (Lycra only by Dupont)	Dohnal, Haus d. Kindes	rot, bunt gestreift	75 % Baumwolle, 23 % Polyamid, 2 % Elasthan	n.n.
S9711 3199	Handschuhe	nicht bekannt	Humana Arts	rot - schwarz - lila - petrol	wahrscheinlich Wolle, ohne Etikett	<1
S9711 3200	Socken	Cona (Cooperation Chile Austria)	EZA-3. Welt Laden	beige-orangerot	100 % Wolle	n.n.
S9711 3201	Handschuhe	Kamaq Maki Del Peru	EZA-3. Welt Laden	zyklam - schwarz	wahrscheinlich Wolle, ohne Etikett	23,1
S9711 3202	Stutzen	aus Peru	America Latina	rostbraun, bunt	100 % Wolle	<1
S9711 3203	Handschuhe	nicht bekannt	America Latina	grün mit buntem Muster	wahrscheinlich Wolle, ohne Etikett	n.n.
S9711 3204	Socken	nicht bekannt	Tibet Shop	Natur mit buntem Muster	wahrscheinlich Wolle, ohne Etikett	n.n.
S9711 3205	Handschuhe	nicht bekannt	Tibet Shop	schwarz- violett- petrol - blau	wahrscheinlich Wolle, ohne Etikett	<1

*Testmethode: Methode zum Nachweis der verbotenen Azofarbstoffe auf gefärbten textilen Gegenständen, B 82.02, amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG

4.2.2 Plüschtieruntersuchungen

Da besonders Kinder durch oralen Kontakt mit Gegenständen einer erhöhten Exposition an gefärbten Gegenständen ausgesetzt sind, wurden Untersuchungen an Stofftieren durchgeführt. Die Aufnahme durch oralen Kontakt ist gegenüber dem Hautkontakt außerdem erhöht, was den Effekt verstärkt.

Das Umweltbundesamt analysierte 19 Proben von Spielzeug aus Stoff, die in Wiener Geschäften erworben wurden. Eine einzige Probe, die von einem Billiganbieter bezogen wurde, wies einen Gehalt von 47 mg/kg Dimethylbenzidin auf. Dieses Arylamin liegt damit deutlich über dem neuen Grenzwert von 30 mg/kg.

Bei allen anderen untersuchten Proben konnte entweder gar keines oder Spuren einzelner der untersuchten Arylamine nachgewiesen werden.

Tabelle 6: untersuchte Plüschtiere

Produkt	Bezugsquelle	Farbe
Stofftier	Aktionshalle	bunt
Wurm mit Hut	Aktionshalle	rot-grün
Stofftier mit Hut	Aktionshalle	rosa-rot, blau
Stofftier mit Hut	Aktionshalle	rosa-grün, blau
Banane	Preisruine	gelb
Nilpferd	Lagerverkauf	rosa-rot-gelb
Nilpferd	Lagerverkauf	grün-gelb-rot
Löwe	Aktionshalle	weiß-blau
Hase	Lagerverkauf	weiß-türkis
Küken	Preisruine	lila
Küken	Preisruine	gelb
Pferd	Drogeriemarkt	grün-rosa-gelb
Stofftier	Aktionshalle	rot
Stofftier	Aktionshalle	blau
Stofftier	Aktionshalle	grün
Tiger	BauMax	braun-schwarz
Marienkäfer	Toys"R"Us	gelb
Marienkäfer	Toys"R"Us	blau
Fisch	Toys"R"Us	rot-weiß

Tabelle 7: Stofftierergebnisse in mg/kg

Labornummer UBA	S98 03 1574	S98 03 1575	S98 03 1576	S98 03 1577	S98 01 0144	S98 01 0145	S98 01 0146	S98 01 0147	S98 01 0148	S98 01 0149
Bezeichnung der Probe	buntes Stofftier	rot/grüner Wurm	rosarotes Stofft./ bl.Hut	rosagrünes Stofft./bl.Hut	gelbe Banane	rosa-rot-gelbes Nilpferd	grün-gelb-rotes Nilpferd	weiß blauer Löwe	weiß tür-kiser Hase	lila Küken
o-Toluidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
o-Anisidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chloranilin	n.n.	n.n.	n.n.	3,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p-Kresidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chlor-o-toluidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Tolylendiamin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Diaminoanisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2-Naphthylamin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Aminobiphenyl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Oxydianilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'- Diaminodiphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.	47,1	2,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Thiodianilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Methylenbis-(2-chloranilin)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dichlorbenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle 7: Stofftierergebnisse in mg/kg

Labornummer UBA	S98 01 0150	S98 01 0151	S98 01 0152	S98 01 0153	S98 01 0154	S98 01 0161	S98 01 0162	S98 01 0163	S98 01 0164
Bezeichnung der Probe	gelbes Küken	grün rosa gelbes Pferd	rotes Stofftier	blaues Stofftier	grünes Stofftier	braun schwarzer Tiger	gelber Marienkäfer	blauer Marienkäfer	rot weißer Fisch
o-Toluidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
o-Anisidin	<1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chloranilin	n.n.	n.n.	<1	1,3	1,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p-Kresidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chlor-o-toluidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Toluylendiamin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Diaminoanisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2-Naphthylamin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Aminobiphenyl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Oxydianilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Diaminodiphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Thiodianilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Methylenbis-(2-chloranilin)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dichlorbenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

4.2.3 Untersuchungen von Leder- und Textilien

Das österreichische Chemikaliengesetz sieht vor, daß die Einhaltung der chemikalienrechtlichen Bestimmungen von den Chemikalieninspektoren (Vertreter der neun Ämter der Landesregierungen) in Zusammenarbeit mit den zuständigen Bundesdienststellen (BMUJF, UBA, BKA) kontrolliert wird. Bei einer Chemikalieninspektorentagung im Frühjahr 1997 wurde beschlossen, den 1996 begonnenen Überprüfungsschwerpunkt "Pentachlorphenol (PCP) in Leder und Textilien" fortzusetzen. Damals zeigten zwei belastete Produkte deutlich auf, daß sich noch immer Produkte am Markt befinden, die mit Pentachlorphenol hoch belastet sind.

Weiters wurde beschlossen, vorwiegend großflächige, hautnahe Lederbekleidung (z.B. Lederhandschuhe, Lederhosen, Lederjacken) zu untersuchen und das Untersuchungsprogramm auf Arylamine (Azofarbstoffe) und Schwermetalle zu erweitern.

Die Chemikalieninspektoren der teilnehmenden Bundesländer (Burgenland, Kärnten, Niederösterreich, Oberösterreich, Salzburg und Wien) beprobten vor allem importierte gefärbte Lederwaren. Das Amt der Salzburger Landesregierung, Organisator und Koordinator, stellte Mischproben her und führte erneut die Pentachlorphenol-Analysen durch [Land Salzburg, 1998]. Ein Teil der Proben wurde vom Umweltbundesamt zusätzlich auf Arylamine und Schwermetalle untersucht. Im Anhang befinden sich die Ergebnisse dieser Schwermetalluntersuchung.

Insgesamt wurden 60 Proben auf Arylamine untersucht. Die Analysen wurden im Zeitraum Winter/Frühjahr 1998 durchgeführt. Die Analysenergebnisse wurden anschließend an die betroffenen Firmen, an die jeweiligen Chemikalieninspektoren weitergeleitet. Das Sortiment der 60 untersuchten Proben erstreckt sich von Produkten aus Seide, Leder, bis hin zur Baumwolle.

Es wurde festgestellt, daß in den meisten Fällen (60%) keines der Arylamine nachgewiesen werden konnte. Es gibt jedoch einige Proben (32%), deren Gehalt an Arylaminen zwar unter dem Grenzwert der Azofarbstoffverordnung liegt, diese Analyten aber immerhin nachgewiesen werden konnten. Einzig fünf Proben (8%) lagen, zum Teil erheblich, über dem Grenzwert von 30 mg/kg. Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 9 bis Tabelle 14 angeführt und den Bundesländern zugeordnet, in denen die Proben von den Chemikalieninspektoren erworben wurden.

Tabelle 8: untersuchte Gegenstände

Produkt	Anzahl
Schal	8
Hose	7
Slip	1
Handschuh	4
Bluse	3
Gürtel	3
Mieder	1
Gilet	3
Schuhe	9
Lederteile	11
Taschen	4
Jacke	1
Mütze	1
Weste	2
Rock	2

Tabelle 8a: Spezifikationen

Material	Anzahl
Seide	9
Leder	48
Kunststoff	2
Baumwolle	1

Tabelle 9: Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in mg/kg Leder (Burgenland)

Labornummer UBA	S98 02 1038	S98 02 1039	S98 02 1040	S98 02 1041
Bezeichnung der Probe	A10197	A10297	A10397	A10497
o-Toluidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
o-Anisidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chloranilin	n.n.	<1	n.n.	n.n.
p-Kresidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chlor-o-toluidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Toluylendiamin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Diaminoanisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2-Naphthylamin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Aminobiphenyl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Oxydianilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'- Diaminodiphenylmethan	n.n.	n.n.	3,0	n.n.
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Thiodianilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Methylenbis-(2-chlor-anilin)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dichlorbenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 10: Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in mg/kg Leder (Kärnten)

Labornummer UBA	S98 03 1342	S98 03 1343	S98 02 1064	S98 03 1344	S98 03 1332	S98 03 1345	S98 03 1346	S98 03 1347	S98 03 1348	S98 03 1349
Bezeichnung der Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
o-Toluidin	n.n.	10,1								
o-Anisidin	n.n.									
4-Chloranilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p-Kresidin	n.n.									
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.									
4-Chlor-o-toluidin	n.n.									
2,4-Toluyldiamin	n.n.									
2,4-Diaminoanisol	n.n.									
2-Naphthylamin	n.n.									
4-Aminobiphenyl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3,8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Oxydianilin	n.n.									
Benzidin	n.n.	n.n.	n.n.	173	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	348	n.n.
4,4'-Diaminodiphenylmethan	n.n.									
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	n.n.									
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.									
4,4'-Thiodianilin	n.n.									
4,4'-Methylenbis-(2-chloranilin)	n.n.									
3,3'-Dichlorbenzidin	n.n.									
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.	84	n.n.							

Tabelle 11: Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in mg/kg Leder und Textilien (Niederösterreich)

Labornummer UBA	S98 03 1333	S98 02 1048	S98 02 1049	S98 02 1050	S98 02 1054	S98 03 1334	S98 02 1051	S98 02 1052	S98 02 1053
Bezeichnung der Probe	KH 01/97	KH 02/97	KH 03/97	KH 04/97	KH 05/97	KH 06/97	KH 07/97	KH 08/97	KH 10/97
o-Toluidin	n.n.	3,0	n.n.						
o-Anisidin	n.n.								
4-Chloranilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 1	n.n.	n.n.	n.n.
p-Kresidin	n.n.	3,5							
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.								
4-Chlor-o-toluidin	n.n.								
2,4-Toluyldiamin	n.n.								
2,4-Diaminoanisol	n.n.								
2-Naphthylamin	n.n.								
4-Aminobiphenyl	n.n.	4,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,3	n.n.	n.n.
4,4'-Oxydianilin	n.n.								
Benzidin	n.n.	22,7	n.n.						
4,4'-Diaminodiphenylmethan	n.n.								
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	n.n.								
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.								
4,4'-Thiodianilin	n.n.								
4,4'-Methylenbis-(2-chloranilin)	n.n.								
3,3'-Dichlorbenzidin	n.n.								
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.								

Fortsetzung Tabelle 11: Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in mg/kg Leder und Textilien (Niederösterreich)

Labornummer UBA	S98 03 1335	S98 03 1336	S98 03 1337	S98 03 1338	S98 03 1331	S98 03 1339	S98 03 1340	S98 03 1341
Bezeichnung der Probe	KH 11/97	KH 12/97	KH 13/97	KH 14/97	KH 15/97	KH 16/97	KH 17/97	KH 18/97
o-Toluidin	n.n.							
o-Anisidin	n.n.							
4-Chloranilin	n.n.							
p-Kresidin	n.n.							
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.							
4-Chlor-o-toluidin	n.n.							
2,4-Toluylendiamin	n.n.							
2,4-Diaminoanisol	n.n.							
2-Naphthylamin	n.n.							
4-Aminobiphenyl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15,8	n.n.
4,4'-Oxydianilin	n.n.							
Benzidin	n.n.	n.n.	n.n.	274	n.n.	n.n.	313	266
4,4'- Diaminodiphenylmethan	n.n.							
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	n.n.							
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.							
4,4'-Thiodianilin	n.n.							
4,4'-Methylenbis-(2-chloranilin)	n.n.							
3,3'-Dichlorbenzidin	n.n.							
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.							

Tabelle 12: Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in mg/kg Leder (Oberösterreich)

Labornummer Sbg	9800025	9800026	9800027	9800028	9800029	9800030
Labornummer UBA	S98 02 1042	S98 02 1043	S9802 1044	S9802 1045	S9802 1046	S9802 1047
Bezeichnung der Probe	1	2	3	4	5	6
o-Toluidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
o-Anisidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chloranilin	3,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p-Kresidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chlor-o-toluidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Toluyldiamin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Diaminoanisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2-Naphthylamin	2,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Aminobiphenyl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Oxydianilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Diamino-diphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethyl-4,4'-di-aminodiphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Thiodianilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Methylenbis-(2-chlor-anilin)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dichlorbenzidin	1,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 13: Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in mg/kg Leder bzw. Textilien (Salzburg)

Labornummer UBA	S98 02 1024	S98 02 1025	S98 02 1026	S98 02 1027	S98 02 1028	S98 02 1029	S98 02 1030
Bezeichnung der Probe	01/97	02/97	03/97	04/97	05/97	06/97	07/97
o-Toluidin	n.n.	2,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
o-Anisidin	n.n.						
4-Chloranilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,4	n.n.	n.n.
p-Kresidin	n.n.						
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.						
4-Chlor-o-toluidin	n.n.						
2,4-Toluyldiamin	n.n.						
2,4-Diaminoanisol	n.n.						
2-Naphthylamin	n.n.						
4-Aminobiphenyl	n.n.	n.n.	1,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Oxydianilin	n.n.						
Benzidin	n.n.	n.n.	n.n.	1,0	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'- Diaminodiphenylmethan	n.n.						
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	n.n.						
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.						
4,4'-Thiodianilin	n.n.						
4,4'-Methylenbis-(2-chlor-anilin)	n.n.						
3,3'-Dichlorbenzidin	n.n.						
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.						

Fortsetzung Tabelle 13: Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in mg/kg Leder bzw. Textilien (Salzburg)

Labornummer UBA	S98 02 1031	S98 02 1032	S98 02 1033	S98 02 1034	S98 02 1035	S98 02 1036	S98 02 1037
Bezeichnung der Probe	08/97	09/97	10/97	11/97	12/97	13/97	14/97
o-Toluidin	n.n.						
o-Anisidin	n.n.						
4-Chloranilin	n.n.						
p-Kresidin	n.n.						
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.						
4-Chlor-o-toluidin	n.n.						
2,4-Toluyldiamin	n.n.						
2,4-Diaminoanisol	n.n.						
2-Naphthylamin	n.n.						
4-Aminobiphenyl	n.n.						
4,4'-Oxydianilin	n.n.						
Benzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	8,8	n.n.	n.n.
4,4'- Diaminodiphenylmethan	n.n.						
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan	n.n.						
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.						
4,4'-Thiodianilin	n.n.						
4,4'-Methylenbis-(2-chloranilin)	n.n.						
3,3'-Dichlorbenzidin	n.n.						
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.						

Tabelle 14: Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in mg/kg Leder (Wien)

Labornummer UBA	S9802 1055	S9802 1056	S9802 1057	S9802 1058	S9802 1059	S9802 1060
Bezeichnung der Probe:	MA22 2377/97-1	MA22 2377/97-2	MA22 2377/97-3	MA22 2377/97-5	MA22 2377/97-6	MA22 2377/97-7
o-Toluidin	28,8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
o-Anisidin	n.n.	7,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chloranilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
p-Kresidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chlor-o-toluidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Toluyldiamin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Diaminoanisol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2-Naphthylamin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	15,8	n.n.
4-Aminobiphenyl	n.n.	8,5	n.n.	n.n.	8,5	n.n.
4,4'-Oxydianilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'- Diaminodiphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Thiodianilin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Methylenbis-(2-chloranilin)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dichlorbenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle 14: Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in mg/kg Leder (Wien)

Labornummer UBA	S9802 1061	S9802 1062	S9802 1063
Bezeichnung der Probe:	MA22 2377/97-8	MA22 2377/97-9	MA22 2377/97-10
o-Toluidin	n.n.	1,9	n.n.
o-Anisidin	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chloranilin	n.n.	n.n.	n.n.
p-Kresidin	n.n.	n.n.	n.n.
2,4,5-Trimethylanilin	n.n.	n.n.	n.n.
4-Chlor-o-toluidin	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Toluyldiamin	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-Diaminoanisol	n.n.	n.n.	n.n.
2-Naphthylamin	n.n.	n.n.	n.n.
4-Aminobiphenyl	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Oxydianilin	n.n.	n.n.	n.n.
Benzidin	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'- Diaminodiphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethylbenzidin	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Thiodianilin	n.n.	n.n.	n.n.
4,4'-Methylenbis-(2-chloranilin)	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dichlorbenzidin	n.n.	n.n.	n.n.
3,3'-Dimethoxybenzidin	n.n.	n.n.	n.n.

5 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Von den über 2.000 Farbstoffen, die in Verwendung sind, sind höchstens 120 bis 150 wegen der möglichen Bildung kanzerogener Amine bedenklich. Dies bedeutet, daß in ausreichendem Maße weniger risikoreiche Alternativen bestehen.

Azofarbstoffe sind relativ einfach herzustellen. Während die Erzeuger in den westlichen Industrieländern die Produktion kanzerogener Farbstoffe eingestellt haben, werden sie in Entwicklungsländern nach wie vor erzeugt und gelangen durch Import zu uns. Durch Textillabels (Öko-Tex Standard 100 und 1000) kann der Konsument ausschließen, daß hautnah getragene Produkte kanzerogene Arylamine enthalten. Die entsprechend zertifizierten Produkte österreichischer Unternehmen entsprechen den strengen Richtlinien, die jedoch bei ausländischen Produkten mitunter fehlen. Durch die Azofarbstoffverordnung trat mit 1. Jänner 1999 in Österreich eine Verordnung der Bundesministerin für Frauenangelegenheiten und Verbraucherschutz in Kraft, die die Veräußerung von Produkten untersagt, die kanzerogene Arylamine freisetzen. Damit ist die Gefahr für den Konsumenten gebannt, durch Importware gefährlichen Gebrauchsgegenständen ausgesetzt zu sein. Das Gewerbe allerdings steht vor der Aufgabe, zweifelhafte Produkte auf Konformität mit der Azofarbstoffverordnung testen zu lassen.

An Hand der amtlichen deutschen Methode zum Nachweis der Verwendung verbotener Azofarbstoffe (§35 LMBG (82.02/2 bzw. 82.02/3)) wurde am Umweltbundesamt Wien eine Reihe von Gebrauchsgegenständen untersucht. Es stellte sich heraus, daß 62% der untersuchten Proben keine nachweisbaren Mengen an den fraglichen Arylaminen beinhalten, 32% bestimmbar Mengen, die jedoch (bis auf eine Ausnahme) deutlich unter dem Grenzwert liegen und 6% den Grenzwert bis zum 11-fachen überschreiten.

Auf Grund dieser stichprobenartigen Untersuchung ist ersichtlich, daß nur ein sehr kleiner Teil der am Markt befindlichen Gebrauchsgegenstände den Grenzwert überschreitet. Leider ist die Abweichung zumeist ein Vielfaches und im Vergleich der Daten kann man erkennen, daß es Proben gibt, die entweder keine meßbaren oder sehr geringe Mengen an Arylaminen enthalten, oder solche, die weit höher als der Grenzwert liegen. Entsprechend der Azofarbstoffverordnung sind in sechs Prozent dieser Stichproben die Verwendung verbotener Azofarbstoffe nachgewiesen worden.

Der Konsument kann sich und letztlich auch die Umwelt durch bewußten Einkauf schützen. Produkte mit den Bezeichnungen „färbt ab“, „vor dem ersten Tragen waschen“, „blutet aus“ oder „separat waschen“ deuten auf z.T. schlecht fixierte Farbstoffe hin und sollten vermieden werden.

Diese Studie zeigt, daß es auch in Zukunft notwendig sein wird, durch laufende Untersuchungen die Einhaltung des Grenzwertes zu überprüfen. Auf Grund der geltenden Azofarbstoffverordnung wird es auch möglich sein, Produkte, die nicht dem Grenzwert entsprechen, aus dem Verkehr zu ziehen, um auf diese Weise den Konsumenten vor gefährlichen Expositionen zu schützen.

6 LITERATUR

- Amt der Salzburger Landesregierung, Abteilung 16 - Umweltschutz, 1998, „Pentachlorphenol und andere Stoffe in Leder und Textilien“, Salzburg.
- Anliker, R. and Steinle, D. (1988), „Prevention of risks in the use and handling of colorants“, JSDC 104, 377-384.
- Boeniger, M. (1980), „Carcinogenicity and metabolism of azo dyes, especially those derived from benzidine“, DHHS (NIOSH) Publication, 80 –119. Zitiert in: Anliker, R. and Steinle, D. (1988), „Prevention of risks in the use and handling of colorants“, JSDC 104, 377-384.
- Brown, M.A. and DeVito, S.C. (1993), „Predicting Azo Dye Toxicity“, Crit.Rev.Environment.Sci.Technol. 23(3), 249-324.
- Clarke, E.A. and Steinle, D. (1995), „Health and environmental safety aspects of organic colorants“, Rev.Prog.Coloration 25, 1-5.
- Eberhartinger S., Stubenrauch M., 1995, „Textilchemikalien in Österreich Band II (Farbstoffe und Pigmente)“, Bundesministerium für Umwelt Sektion II.
- Falbe Prof. Dr. J., Regitz Prof. Dr. M., 1992, „Römpp Chemie Lexikon“, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, S.3961.
- Hunger, K. (1994), „On the Toxicology and Metabolism of Azo Dyes“, Chimia 48, 520-522.
- Internationale Gemeinschaft für Forschung und Prüfung auf dem Gebiet der Textilökologie, 1997, „Allgemeine und spezielle Bedingungen für die Vergabe der Berechtigung zur Öko-Tex Standard 100 Kennzeichnung“, Ausgabe 2/1997, Internationale Gemeinschaft für Forschung und Prüfung auf dem Gebiet der Textilökologie (Öko-Tex).
- Knasmüller, S., Zöhrer, E., Kainzbauer, E., Kienzl, H., Colbert, B., Lamprecht, G. und Schulte-Hermann, R. (1993), „Detection of Mutagenic Activity in Textiles with *Salmonella typhimurium*“, Mutation Res. 299, 45-53.
- Kundmachung des Bundesministers für Arbeit und Soziales vom 28. Dezember 1994, Zahl 61.720/10-4/94, über „Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und technische Richtkonzentrationen“ (MAK-Werte-Liste), in den amtlichen Nachrichten Arbeit-Gesundheit-Soziales Sondernummer 2/1993, erschienen im Juni 1995.
- Langer R., 1995, „Verbot der Azofarben mit heißer Nadel gestrickt“, Natur 5.
- LCG (Teddington) Ltd, 1997, „The Risk of Cancer caused by Textiles and Leather Goods coloured with Azo-Dyes“, a study for European Commission Directorate-General III.
- Levine W. G., 1997 „Azoreduction of drugs and other xenobiotics“, Kapitel 5 aus „Progress in Drug Metabolism“ Vol. 13.
- Meal, P.F., Cocker, J., Wilson, H.K. and Gilmour, J.M. (1981), „Search for benzidine and its metabolites in urine of workers weighing benzidine-derived dyes“, Brit.J.Industr.Med. 38, 191-193.
- Mensink Ir.J.S., Looye MSc. K.M., van Westerhoven M., Fluitman Ir. A. (1997), „Prevention of carcinogenic azo dyes in the Netherlands“, main report / Background report, Consultancy and Research for Environmental Management, Amsterdam.
- Moll, R.A. (1991), „Die Toxikologie von Textilfarbstoffen – Sind farbige Textilien gesundheitlich unbedenklich?“, Melliand Textilberichte 10, 836-840.
- Myslak Z.W., (1991), „Azofarbmittel auf Basis krebserzeugender und –verdächtiger aromatischer Amine“, Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz Gefährliche Arbeitsstoffe GA 35, Dortmund.
- Myslak Z.W., Bolt H.M., (1988) „Berufliche Exposition gegenüber Azo-Farbstoffen und Harnblasenkarzinom – Risiko“, Zbl. Arbeitsmed. 38, 302-309.
- Österreichisches Statistisches Zentralamt, 1996 „Industriestatistik, 1994 2. Teil“, Beiträge zur österreichischen Statistik, Republik Österreich, Wien.

- Platzek, T. (1996), „Wie groß ist die gesundheitliche Gefährdung von Textilien wirklich?“, Melliand Textilberichte Sonderdruck.
- Prival, M.J. and Mitchell, V.D. (1982), „Analysis of a method for testing azo dyes for mutagenic activity in *Salmonella typhimurium* in the presence of flavin mononucleotide and hamster liver S9“, Mutation Res. 97, 103-116.
- Raul Dr. A. Moll, „Die Toxikologie von Textilfarbstoffen – sind farbige Textilien gesundheitlich unbedenklich?“, Melliand Textilberichte, Vortrag zum Seminar „Veredelte Textilien – modisch, funktionell und verbraucherfreundlich“ am 6.6.1991 in Hof.
- Reisch M.S., 1996, „Asian Textile Dyes Makers are a growing power in a changing market“, C&EN, S.10-12.
- Sewekow, Dr. Ulrich, Bayer AG, Leverkusen „Wie „grün“ sind „grüne“ Textilien? - Anspruch und Wirklichkeit“, aus: ECO-Inforna -'94, Band 9, 3. Fachtagung und Ausstellung für Umweltinformation und Umweltkommunikation, 5.-9. Sept. 1994.
- Shaw, Professor I.C., 1997, „Risk Assessment For Diazo Textile Dyes“, Annex 3 aus „The Risk of Cancer caused by Textiles and Leather Goods coloured with Azo-Dyes“, a study for European Commission Directorate-General III.
- TGD / Technical Guidance Document in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing Substances, Parts I-IV (1996), Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, ECSC-EC-EAEC, Brussels-Kuxembourg.
- Verordnung des BM für Frauenangelegenheiten und Verbraucherschutz über das Verbot der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe und Azopigmente bei Gebrauchsgegenständen (Azofarbstoffverordnung), 1997.
- 2nd Workshop on Risk Assessment – Theory and Practice on Human Health; Organisatoren: European Commission Joint Research Centre, Environment Institute, European Chemicals Bureau, und Danish Environmental Protection Agency; Kopenhagen 28.-29. Oktober 1997.
- Yoshida O., 1973, Jpn. J. Urol., 64, 707.
- Yoshita T., 1933, Trans. Jap. Pathol. Soc., 23, 636.
- Zollinger Heinrich, 1991, „Color Chemistry“, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 2. Auflage.

7 ANHANG

7.1 Ergebnisse der Textil- und Lederwarenuntersuchungen auf Metalle

Bestimmung der Metalle

Für die Bestimmung der Schwermetalle Arsen (As), Cadmium (Cd), Blei (Pb), Zink (Zn) und Chrom (Cr) wurde ein Aliquot der vorzerkleinerten Lederproben mit 100 ml einer schweißähnlichen Extraktionslösung mit pH 5.5 versetzt und bei 40°C im Wasserbad 1 Stunde lang eluiert. Die Extraktion erfolgte durch anwendungsbezogene Modifikation der EN ISO 105-E04 (1996), die für die Farbechtheitsprüfung gegen Schweiß vorliegt. Nach der Elution wurden die Lederproben gut ausgedrückt und das Eluat der Analyse zugeführt. Die Arsenbestimmung erfolgte durch Messung gegen eluatmatrixangepaßte Standards mittels Fließinjektions-Hydridtechnik. Die restlichen Parameter wurden unter Anwendung der internen Standardkorrektur mit Scandium mit der Plasmaemissionsspektrometrie analysiert.

Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes

Ausgewählte Lederproben (Chromgehalt > 50 mg/kg) wurden auf Chrom(VI) nach DIN 53314 analysiert. Dazu wurde das zerkleinerte Leder mit wässrigem Phosphatpuffer in Argonatmosphäre bei einem pH-Wert von 7,5 bis 8,0 extrahiert. Nach dem Abtrennen der Lederfasern wird die Lösung mit 1,5-Diphenylcarbazonlösung versetzt und angesäuert. Bei Anwesenheit von Chrom(VI) entsteht die rote Färbung des 1,5-Diphenylcarbazon-Chromkomplexes, die photometrisch gegen den Reagenz-Blindwert bei 540 nm vermessen wird. Für die Berechnung wird weiterhin die Extraktion des Extraktes, ohne Zugabe von Diphenylcarbazon bestimmt. Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate wird dem Probenfiltrat soviel Chrom(VI)-Standardlösung zugegeben, daß der ursprüngliche Chrom(VI)-Gehalt des Eluats verdoppelt wird.

Tabelle 15: - Metallgehalte in mg/kg Leder

Labornr.	Bezeichnung	As	Cd	Pb	Zn	Cr	Cr(VI)
S98 02 1038	A10197	<0,01	<0,1	<0,4	1,9	33,4	-
S98 02 1039	A10297	<0,01	<0,1	<0,4	1,5	22,6	-
S98 02 1040	A10397	<0,01	<0,1	<0,4	507,3	<6,0	-
S98 02 1041	A10497	<0,01	<0,1	<0,4	<0,8	147,7	228,0
S98 03 1342	1	<0,01	<0,1	0,4	0,9	72,8	-
S98 03 1343	2	<0,01	<0,1	<0,4	7,2	158,8	9,9
S98 02 1064	3	<0,01	0,17	<0,4	2,0	76,0	6,8
S98 03 1344	4	<0,01	<0,1	<0,4	<0,8	22,1	-
S98 03 1332	5	<0,01	<0,1	<0,4	1,1	21,7	-
S98 03 1345	6	<0,01	<0,1	<0,4	<0,8	46,2	-
S98 03 1346	7	0,04	<0,1	<0,4	10,6	95,9	41,8
S98 03 1347	8	0,02	<0,1	<0,4	2,3	30,7	-
S98 03 1348	9	<0,01	<0,1	<0,4	1,7	17,1	-
S98 03 1349	10	<0,01	<0,1	<0,4	11,5	98,3	-
S98 03 1333	KH 01/97	<0,01	<0,1	<0,4	6,1	70,0	2,8
S98 02 1048	KH 02/97	<0,01	<0,1	<0,4	1,1	61,3	< 0,5
S98 02 1049	KH 03/97	<0,01	<0,1	<0,4	1,1	<6	-
S98 02 1050	KH 04/97	0,02	<0,1	<0,4	<0,8	62,6	3,0
S98 02 1054	KH 05/97	<0,01	<0,1	<0,4	<0,8	48,5	-
S98 03 1334	KH 06/97	<0,01	<0,1	<0,4	124,6	10,0	-
S98 02 1051	KH 07/97	<0,01	<0,1	<0,4	4,8	<6	-
S98 02 1052	KH 08/97	<0,01	<0,1	<0,4	2,6	29,1	-
S98 02 1053	KH 10/97	<0,01	<0,1	<0,4	1,3	17,8	-
S98 03 1336	KH 12/97	0,02	<0,1	<0,4	<0,8	<6,0	-
S98 03 1337	KH 13/97	<0,01	<0,1	0,6	247,9	30,8	-
S98 03 1340	KH 17/97	<0,01	<0,1	<0,4	2,9	41,8	-
S98 03 1341	KH 18/97	<0,01	<0,1	0,6	3,5	47,4	-

Tabelle 15: - Metallgehalte in mg/kg Leder

Labornr.	Bezeichnung	As	Cd	Pb	Zn	Cr	Cr(VI)
S98 02 1042	1	<0,01	<0,1	<0,4	5,4	31,9	-
S98 02 1043	2	<0,01	<0,1	<0,4	7,7	74,9	< 0,5
S98 02 1044	3	<0,01	<0,1	<0,4	<0,8	46,3	-
S98 02 1045	4	<0,01	<0,1	<0,4	72,7	19,8	-
S98 02 1046	5	<0,01	<0,1	<0,4	0,8	45,2	-
S98 02 1047	6	<0,01	<0,1	<0,4	17,5	<6	-
S98 02 1026	03/97	<0,01	<0,1	0,7	2,4	122,5	1,4
S98 02 1028	05/97	<0,01	<0,1	<0,4	0,9	32,8	-
S98 02 1030	07/97	<0,01	<0,1	<0,4	9,8	34,0	-
S98 02 1031	08/97	<0,01	<0,1	<0,4	2,6	121,7	< 0,5
S98 02 1034	11/97	<0,01	<0,1	<0,4	3,1	51,5	< 0,5
S98 02 1035	12/97	<0,01	<0,1	<0,4	8,7	47,8	-
S98 02 1055	MA22 2377/97-1	<0,01	<0,1	5,2	3,1	43,2	-
S98 02 1056	MA22 2377/97-2	<0,01	0,15	0,5	1,7	70,0	-
S98 02 1057	MA22 2377/97-3	<0,01	<0,1	<0,4	1,0	31,6	-
S98 02 1058	MA22 2377/97-5	0,01	<0,1	<0,4	1,8	13,9	-
S98 02 1059	MA22 2377/97-6	0,01	<0,1	<0,4	33,8	53,0	26,3
S98 02 1060	MA22 2377/97-7	0,01	<0,1	<0,4	3,2	137,7	< 0,5
S98 02 1061	MA22 2377/97-8	<0,01	<0,1	<0,4	<0,8	37,8	-
S98 02 1062	MA22 2377/97-9	<0,01	<0,1	<0,4	<0,8	132,8	22,8
S98 02 1063	MA22 2377/97-10	<0,01	<0,1	<0,4	2,6	151,1	< 0,5

7.2 Tabellen-/Abbildungsverzeichnis

Grafik 1:	Weltweite Produktion von Textilfarbmitteln nach REISCH.....	13
Tab. 1	Ein- und Ausfuhr von Farbmitteln 1994.....	14
Tab. 2	In Österreich verwendete Azofarbstoffe auf der Basis aromatischer Amine	14
Tab. 3	In Österreich verwendete Azopigmente auf der Basis aromatischer Amine.....	15
Tab. 4	Für Textilien, die nach dem Öko-Tex-Standard 100 zertifiziert wurden, gelten unter anderem folgende Grenzwerte und Echtheiten	28
Tab. 5	Untersuchungsergebnisse der Wollprodukte	31
Tab. 6	Untersuchte Plüschtiere	33
Tab. 7	Stofftierergebnisse.....	34
Tab. 8	Untersuchte Gegenstände	37
Tab. 8a	Spezifikationen	37
Tab. 9	Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in Leder (Bugenland) ..	38
Tab. 10	Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in Leder (Kärnten).....	39
Tab. 11	Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in Leder (Niederösterreich).....	40
Tab. 12	Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in Leder (Oberösterreich)	42
Tab. 13	Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in Leder bzw. Textilien (Salzburg).....	43
Tab. 14	Aromatische Amine zum Nachweis verbotener Azofarbstoffe in Leder (Wien)	45
Tab. 15	Metallgehalte in Leder	51