

# Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR)

## Risikobewertung kurzkettiger Chlorparaffine als Textilhilfsstoffe für Bekleidung und vergleichbare Bedarfsgegenstände

Stellungnahme des BfR vom 18. November 2002

### Anlass

Der Deutsche Bundestag hat in seiner Entschließung (BT-Drucksache 14/5374) zur 20. Änderungsrichtlinie 76/769/EWG die Bundesregierung aufgefordert, sich bis zu einem endgültigen Verbot kurzkettiger Chlorparaffine für eine Kennzeichnung entsprechend behandelter Produkte einzusetzen, insbesondere für Waren wie Textilien für private Endverbraucher.

Bekleidungstextilien gehören nach dem Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz zu den sonstigen Bedarfsgegenständen. Sie sind weder anmelde- noch zulassungspflichtig, so dass das Bundesinstitut für Risikobewertung über die verwendeten Textilhilfsmittel nicht im einzelnen informiert ist.

### Ergebnis

Chlorparaffine, Kohlenwasserstoffketten mit variabler Kettenlänge und unterschiedlichem Chlorierungsgrad, werden u.a. für die flammfeste Ausrüstung von Textilien eingesetzt. Kurzkettige Chlorparaffine werden hierfür nach Herstellerangaben in Deutschland nicht mehr verwendet. Eine Exposition der Verbraucher ist über importierte Bekleidungs- und Heimtextilien möglich. Es gibt jedoch keine konkreten Hinweise darauf, dass importierte Bekleidungstextilien flammfest ausgerüstet sind. Über die Menge importierter, flammfest ausgerüsteter Heimtextilien und Möbel sowie die Art der Ausrüstung liegen uns keine Angaben vor. Außerdem fehlen uns Daten über eine mögliche Freisetzung kurzkettiger Chlorparaffine aus entsprechend behandelten Textilien. Eine umfassende gesundheitliche Bewertung auf der Basis einer Expositionsabschätzung kann daher zur Zeit nicht vorgenommen werden. Nach Auffassung des BfR sollten Bedarfsgegenstände nicht generell, sondern nur für bestimmte Risikobereiche flammfest ausgerüstet sein, wobei auf gesundheitsgefährdende Substanzen vorsorglich verzichtet werden sollte. Für entsprechend ausgerüstete Produkte wird eine Deklarationspflicht vorgeschlagen. Im Sinne eines vorsorglichen Verbraucherschutzes sollten kurzkettige Chlorparaffine jedoch aufgrund ihres im Tierversuch nachgewiesenen kanzerogenen Potentials nicht für die flammfeste Ausrüstung von Textilien, insbesondere nicht für Bekleidung verwendet werden.

Informationsbedarf besteht darüber, inwieweit importierte Heim- und Bekleidungstextilien flammfest ausgerüstet sind und welche Flammschutzmittel verwendet wurden. Forschungsbedarf wird gesehen im Hinblick auf die Freisetzung kurzkettiger Chlorparaffine aus entsprechend ausgerüsteten Textilien sowie auf die dermale Resorption.

### Begründung

#### *Chlorparaffine*

Bei Chlorparaffinen handelt es sich um Stoffgemische gesättigter, überwiegend unverzweigter Kohlenwasserstoffketten mit variabler Kettenlänge und unterschiedlichem Chlorierungsgrad. Ihre Einteilung erfolgt unabhängig von physiko-chemischen Eigenschaften nach der Kettenlänge in langkettige ( $C_{>17}$ ), mittellange ( $C_{14-17}$ ) und kurzkettige ( $C_{10-13}$ ) Chlorparaffine.

In Europa handelsübliche kurzkettige Chlorparaffine weisen einen Chlorierungsgrad von 48-71 % auf.

Anwendung finden Chlorparaffine als Weichmacher nach Angaben des BUA-Stoffberichtes 93 (Chlorparaffine) hauptsächlich in Kunststoffen und Beschichtungen, als Bindemittel in Lacken, als Additiv in Dichtmassen und Kitten, in der Metallverarbeitung, in Fettungsmitteln für Leder- und Pelzwaren und als Flammenschutz in Kunststoffen, Gummi, Papier und Textilien. Die flammhemmende Wirkung von Chlorparaffinen ist auf eine Abspaltung von unbrennbarem Chlorwasserstoff bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Zusätzlich stören Kettenabbruchreaktionen die Verbrennungsvorgänge und Flammenausbreitung. Für die Einstufung „schwer entflammbar“ müssen die entsprechenden Materialien kurz- oder langkettige Chlorparaffine mit 70 – 72 % Chlor in Kombination mit Antimontrioxid enthalten. Für die flammhemmende Ausrüstung von Textilien im militärischen Bereich (Zelte, Planen, Segeltücher) erfolgt eine Beschichtung mit chlorparaffinhaltigem PVC oder Polyurethan (BUA-Stoffbericht 93, Chlorparaffine).

Flammenschutzmittel in Textilien waren auch Gegenstand der Beratungen innerhalb des Arbeitskreises *Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbstoffen* der Arbeitsgruppe *Textilien* beim BgVV. Eine umfassende gesundheitliche Bewertung flammhemmend ausgerüsteter Heimtextilien durch den Arbeitskreis war aber nicht möglich, da keine Daten zur Freisetzung von Flammenschutzmitteln in die Innenraumluft oder zur Abgabe bei Hautkontakt vorliegen, aus denen sich die Exposition der Verbraucher beim Gebrauch entsprechend behandelter Textilien ableiten ließe.

Für die Herstellung von Kunststoffen, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen, werden chlorierte Paraffine vom Scientific Committee of Food (SCF) in Liste 5 (substances which should not be used) geführt.

### **Toxizität**

Die orale akute Toxizität ist mit einer  $LD_{50} > 29$  g/kg Körpergewicht (Maus) bzw.  $>21,5$  ml/kg Körpergewicht (Ratte) für kurzkettige Chlorparaffine gering. Die kurzzeitige Applikation von Chlorparaffinen führt bei Ratten und Mäusen zu einer Zunahme der Lebergewichte sowie zu erhöhter Proliferation des glatten endoplasmatischen Retikulums und der Peroxisomen sowie zu einer Induktion von Cytochrom-P450. In den dem BfR vorliegenden toxikologischen Untersuchungen zeigten Chlorparaffine in verschiedenen in-vitro und in einem in-vivo Test kein genotoxisches Potential.

In einer 2-Jahresstudie mit kurzkettigen Chlorparaffinen ( $C_{12}$  und 60 % Chlorierungsgrad; 312 und 625 mg/kg Körpergewicht/Tag bei 50 männlichen und 50 weiblichen Ratten; 125 und 250 mg/kg Körpergewicht/Tag bei 50 männlichen und 50 weiblichen Mäusen, in Maisöl, per Schlundsonde an fünf Tagen pro Woche appliziert) wurden Gewichtsreduktionen, dosisabhängige Zunahmen der Leber- und Nierengewichte sowie eine Reihe nichtneoplastischer und neoplastischer Gewebeläsionen beobachtet. Bei Ratten wurden vermehrt hepatozelluläre neoplastische Knoten und Karzinome, bei Mäusen vermehrt hepatozelluläre Adenome und Karzinome jeweils in beiden Dosierungsgruppen beobachtet. Bei weiblichen Mäusen und Ratten war die Anzahl der Follikelzelltumore der Schilddrüse (Adenome und Karzinome) erhöht. Bei männlichen Ratten traten – nicht dosisabhängig - Adenome und Adenokarzinome der Nierentubuli auf. Weiterhin beobachtet wurden alveoläre und bronchiale Karzinome (männliche Mäuse), mononukleäre Leukämien (männliche Ratten), Pankreastumoren (männliche Ratten, nicht dosisabhängig), und Uterustumoren (weibliche Ratten, nicht dosisabhängig). Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass die Kanzerogenität bezüglich der Leber mit der Induktion der Peroxisomenproliferation korreliert. Daher wird ein epigenetischer Mechanismus postuliert. Da die Peroxisomenproliferation für den Menschen nur gerin-

ge Relevanz besitzt, können aus den Studien keine Aussagen hinsichtlich des kanzerogenen Potentials für den Menschen abgeleitet werden.

In einer Studie zur Embryotoxizität traten bei Ratten Implantationsverluste, erhöhte Resorptionsraten sowie Adakylie und verkürzte Zehen bei Applikation der höchsten Dosis von 2 g/kg Körpergewicht/Tag C<sub>10-13</sub> mit 58 % Chlor auf. Diese Effekte wurden aufgrund der hohen maternalen Toxizität als sekundär gewertet. Bei Kaninchen wurden erhöhte Raten für Totalresorptionen der Würfe nach 30 und 100 mg/kg Körpergewicht/Tag C<sub>10-13</sub> mit 58 % Chlor beobachtet.

Milde Hautirritationen und Hautabschuppungen konnten bei weiblichen Ratten ausgelöst werden, bei denen über sechs Tage in 24-stündigem Abstand okklusiv-kutane Applikationen von 0,1 ml C<sub>10-13</sub> mit unterschiedlichen Chlorierungsgraden vorgenommen wurden. Die Effekte konnten nach 3 Tagen beobachtet werden und verschlechterten sich nicht. Bei 70 % Chlor traten vereinzelt mittelschwere Irritationen auf. Am Kaninchenauge wurden in einem Versuch eine milde vorübergehende Irritation durch kurzkettinge Chlorparaffine und eine Rötung über ein bis zwei Tage beobachtet.

Die sensibilisierende Wirkung kurzkettinger Chlorparaffine wurde an Meerschweinchen getestet. Unverdünntes C<sub>10-13</sub> mit 56 % Chlor zeigte in einer Studie keine sensibilisierende Wirkung, während bei einer zweiten Studie der selben Experimentatoren unter gleichen Versuchsbedingungen 7 bzw. 8 von 20 Tieren Hauterscheinungen zeigten. Für diese Wirkung wird ein Epoxidstabilisator verantwortlich gemacht, der in dem Chlorparaffin-Produkt der zweiten Studie zusätzlich enthalten war. Mit einem Chlorparaffinprodukt (C<sub>10-13</sub> und 50 % Chlor) mit Epoxidstabilisator konnte eine andere Arbeitsgruppe bei 2 von 20 Tieren eine Hautreaktion auslösen.

Daten zur Toxizität kurzkettinger Chlorparaffine beim Menschen liegen uns nicht vor. Langkettinge Chlorparaffine wurden an Probanden auf sensibilisierende Wirkung getestet und waren diesbezüglich negativ. Von Arbeitern, die in der Herstellung und Anwendung von Chlorparaffinen tätig sind, sind keine Kontaktallergien bekannt.

### **Exposition**

Nach Angaben des Risk Assessment Reports der EU werden in Europa jährlich 15.000 Tonnen Chlorparaffine hergestellt, von denen 1,5 % als Flammenschutzmittel in Textilien Verwendung finden. Es ist davon auszugehen, dass der größte Teil für die Ausrüstung von Schutzkleidung, Isolations- und Mobiltexilien sowie Dekostoffen für öffentliche Räume eingesetzt wird. Nach Herstellerangaben werden in Deutschland zur Zeit weder Bekleidungs- noch Heimtextilien flammhemmend ausgerüstet. Kurzkettinge Chlorparaffine werden nach den uns derzeit vorliegenden Informationen von den Textil- und Lederhilfsmittelherstellern nicht mehr verwendet.

Über die Situation bei importierten textilen Produkten liegen dem BfR keine Daten vor. Importierte Textilien können jedoch flammhemmend ausgerüstet sein, z.B. aufgrund von Vorschriften zur Entflammbarkeit von Polstermöbeln, die in einigen europäischen Ländern existieren. Aufgrund des aufwändigen und kostenträchtigen technischen Verfahrens beim Auftrag sind importierte Bekleidungstextilien wahrscheinlich nur sehr selten mit Chlorparaffinen behandelt und dann vermutlich auch als *flammpfest ausgerüstet* entsprechend gekennzeichnet. Für Lederwaren muss aufgrund der weltweiten Vermarktung davon ausgegangen werden, dass 5 bis 10 % mit chlorparaffinhaltigen Fettungsmitteln behandelt wurden.

Im Risk Assessment Report der EU wird für Verbraucher für kurzkettinge Chlorparaffine eine dermale Exposition von <10 mg/d durch Lederschuhe sowie von 137 mg/d durch Lederkleidung abgeschätzt, während Textilien als vernachlässigbar in bezug auf eine mögliche

dermale Exposition angegeben werden. Im Rahmen dieser Expositionsabschätzung wird im Report davon ausgegangen, dass 1% einer aufgetragenen Menge über die Haut aufgenommen wird.

Experimentelle Daten zur perkutanen Resorption kurzkettiger Chlorparaffine liegen für Cerechlor 56 L (C<sub>10-13</sub>, 56 % Chlorierungsgrad) aus einer in-vitro Untersuchung an präparierter menschlicher Haut vor. Hierbei wurde radioaktiv markiertes Cerechlor 56L in einem Vehikel gelöst (18,5 %-ige Schneideöl-Lösung) und im Überschuß aufgetragen (>100 µl/cm<sup>2</sup>). Der Übergang in eine alkoholische Rezeptorflüssigkeit wurde über 56 Stunden gemessen und eine mittlere konstante Resorptionsrate von 0,04 µg/cm<sup>2</sup>/h nach 23 Stunden ermittelt. Aus einem in-vivo Versuch liegen Daten für langkettige Chlorparaffine vor. Bei Ratten wurden 96 Stunden nach einmaliger dermaler Applikation (66 mg/cm<sup>2</sup>) von <sup>14</sup>C markiertem C<sub>18</sub> (50-53 % Chlor) und C<sub>28</sub> (47 % Chlor) 0,7 bzw. 0,1 % der Radioaktivität in den Ausscheidungsprodukten wiedergefunden.

Über eine Abgabe von Chlorparaffinen aus Textilien in die Innenraumluft liegen keine Daten vor, ebenso wenig über eine mögliche Absorption auf inhalativem Weg.

### **Risikocharakterisierung**

Aufgrund der Tatsache, dass in Deutschland Bekleidungstextilien nicht flammfest ausgerüstet werden und importierte Bekleidungstextilien wahrscheinlich nur in Ausnahmefällen flammfest ausgerüstet sind, ist das Risiko, für Verbraucher über Textilien mit kurzkettigen Chlorparaffinen exponiert zu sein, zur Zeit eher als gering einzustufen. Die Daten aus den uns vorliegenden Untersuchungen lassen jedoch eine Quantifizierung der Aufnahme kurzkettiger Chlorparaffine bei Hautkontakt mit entsprechend behandelten Textilien nicht zu. Zum einen liegen dem BfR über die Auftragungsmengen sowie die Freisetzung kurzkettiger Chlorparaffine aus flammfest ausgerüsteten Textilien keine Angaben vor, andererseits sind die Daten zur perkutanen Resorption an menschlicher Haut unter nicht vergleichbaren Versuchsbedingungen gewonnen worden (so ist z.B. eine Begünstigung der Resorption unter Versuchsbedingungen durch Applikation in einem Vehikel nicht auszuschließen). Grundsätzlich ist jedoch davon auszugehen, dass kurzkettige Chlorparaffine hautgängig sind. Um eine flammhemmende Wirkung zu erzielen, müssen große Mengen an Chlorparaffinen auf das Textil aufgetragen werden. Hierbei werden Größenordnungen im Grammbereich pro m<sup>2</sup> geschätzt. Das bedeutet, es wäre von einer erheblichen externen Exposition der Verbraucher bei Verwendung flammfest ausgerüsteter Textilien auszugehen. Da flammfest ausgerüstete Bekleidungstextilien aber eher selten direkt auf der Haut getragen werden, kann im allgemeinen von einem geringen Hautkontakt und einer eher zu vernachlässigenden perkutanen Resorptionsrate ausgegangen werden. Stärkere Expositionen sind bei der Benutzung von Arbeitsschutzkleidung, z.B. an besonders brandgefährdeten Arbeitsplätzen, möglich, falls die Textilien unter Verwendung kurzkettiger Chlorparaffine flammfest ausgerüstet wurden. Dafür hat das BfR jedoch keine Hinweise. Bei Heimtextilien und entsprechend ausgerüsteten Möbelstoffen ist bei bestimmungsgemäßem Gebrauch nur kurzzeitiger Hautkontakt zu erwarten. Über die inhalative Aufnahme kann keine Abschätzung vorgenommen werden.

### **Bewertung**

Die vorliegende gesundheitliche Bewertung bezieht sich auf kurzkettige Chlorparaffine in flammhemmend ausgerüsteten Bekleidungs- und Heimtextilien. Für diese Produkte hat der Gesetzgeber keine Zulassung oder Anmeldung vorgesehen. Das BfR verfügt daher nicht über umfassende Kenntnisse über flammfest ausgerüstete Textilien. Der Bewertung wurden freiwillige Angaben der Industrie bezüglich der Verwendung von Chlorparaffinen in Deutschland sowie Daten aus Recherchen allgemein zugänglicher Datenbanken zugrunde gelegt. Die toxikologischen Untersuchungen wurden nicht im Detail bewertet.

Aufgrund der tierexperimentellen Daten und den bisherigen Erfahrungen beim Menschen scheint von kurzkettigen Chlorparaffinen kein erhöhtes Risiko für eine Hautreizung oder Sensibilisierung für Verbraucher auszugehen. Das größte Gefährdungspotential liegt in der kanzerogenen Wirkung dieser Stoffe. Diese wurde in Tierversuchen eindeutig nachgewiesen, wobei aufgrund der negativen Studien zur Genotoxizität derzeit keine Anhaltspunkte für einen genotoxischen Mechanismus vorliegen. Daten für den Menschen oder epidemiologische Studien liegen nicht vor. Chlorparaffine sind daher in der Kategorie 3B der krebserzeugenden Arbeitsstoffe gelistet. Für Verbraucher ist zwar aufgrund der vermutlich geringen Exposition sowie der Spezifität der Peroxisomenproliferation kein nennenswerter Beitrag zum Krebsrisiko durch kurzkettige Chlorparaffine im Zusammenhang mit dem Gebrauch von Textilien zu erwarten, eine Risikobewertung kann jedoch nur in Kenntnis der systemisch verfügbaren Konzentrationen erfolgen.

Nach Auffassung des BfR sollten Bedarfsgegenstände nicht generell, sondern nur für bestimmte Risikobereiche flammfest ausgerüstet sein. Hintergrund hierfür ist, dass viele Flammenschutzmittel ein erhebliches toxikologisches Gefährdungspotential aufweisen und nur sehr wenige der als Flammschutz verwendeten Substanzen bisher gesundheitlich bewertet wurden. Auch ein mögliches Auftreten giftiger Zersetzungsprodukte im Brandfall ist bei Flammenschutzmitteln bisher nicht ausreichend berücksichtigt worden. Für die flammfeste Ausrüstung von Textilien sind grundsätzlich solche Substanzen zu bevorzugen, die nur in geringen Mengen aufgetragen werden müssen, oder die kovalente Bindungen mit dem Gewebe eingehen und für die aus diesen Gründen von einer geringen Exposition für den Verbraucher ausgegangen werden kann. Auf gesundheitsgefährdende Substanzen hingegen sollte vorsorglich verzichtet werden.

### **Maßnahmen**

Für flammfest ausgerüstete Produkte wird eine Deklarationspflicht vorgeschlagen. Im Sinne eines vorsorglichen Verbraucherschutzes sollten kurzkettige Chlorparaffine nicht für die flammfeste Ausrüstung von Textilien, insbesondere nicht für Bekleidung und Lederwaren verwendet werden.

Aus Sicht des BfR besteht Informationsbedarf, inwieweit importierte Heim- und Bekleidungstextilien flammfest ausgerüstet sind und welche Flammenschutzmittel verwendet wurden. Hier könnte eine generelle Kennzeichnungspflicht für Flammenschutzmittel zu größerer Transparenz und zur Verbesserung des Verbraucherschutzes führen. Weiterhin sind Informationen nötig, inwieweit importierte Lederwaren mit chlorparaffinhaltigen Fettungsmitteln behandelt wurden. Hierzu wären nach Meinung des BfR verstärkt Untersuchungen der Länderbehörden erforderlich.

Forschungsbedarf besteht darüber hinaus im Bezug auf die Freisetzung kurzkettiger Chlorparaffine aus entsprechend flammfest ausgerüsteten Bekleidungstextilien unter Tragebedingungen sowie aus flammfest ausgerüsteten Heimtextilien unter Gebrauchsbedingungen. Ferner sollte die dermale Resorption von kurzkettigen Chlorparaffinen experimentell ermittelt werden. Mit diesen Angaben und Ergebnissen ließe sich die Risikoabschätzung auf eine fundiertere Grundlage stellen, insbesondere, da eine dermale Aufnahme kurzkettiger Chlorparaffine nicht auszuschließen und ein systemisch-toxisches Wirkpotential gegeben sind.

Als regulatorische Option wäre zu prüfen, ob in das Verwendungsverbot der Bedarfsgegenständeverordnung für bestimmte Flammenschutzmittel nach Anlage 1 Nr. 4 zu § 3 kurzkettige Chlorparaffine aufgenommen werden können.

## **Literatur**

- Bericht über die 6. Sitzung des Arbeitskreises *Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbstoffen* der Arbeitsgruppe *Textilien* des BgVV am 4.12.1995
- BT- Drucksache 14/5374, 2002
- BUA Stoffbericht 93, Chlorparaffine, 1992
- Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste, 2002
- European Commission, Risk Assessment Report (short chain length chlorinated paraffins), 1999
- World Health Organization, Environmental Health Criteria 181, chlorinated paraffins, 1996
- World Health Organization, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human, Vol. 48, 1989