

Nachweis von gesundheitsschädlichen Substanzen in Textilien mit LC-MS/MS

Shimadzu Deutschland GmbH

Nur wenig lassen wir so nah an uns heran wie unsere Kleidungsstücke. Sie schützen vor Kälte, Nässe, Wind oder Sonne. Wir wählen unsere Kleidung sorgfältig aus und tragen sie direkt auf der Haut. Kinder stecken sie oft und gerne in den Mund.

Aber gerade zur Herstellung von Textilien und Kleidungsstücken werden viele verschiedene Chemikalien eingesetzt. Sie verleihen bestimmte Eigenschaften, wie leuchtende Farben, Wind- und Wasserundurchlässigkeit, antibakterielle Wirkung, Knitterfreiheit und vieles mehr.

Die Zahl der Hilfs- und Ausrüstungsmittel, die zur Herstellung von Textilien angeboten werden, ist riesig; knapp 6.000 Zubereitungen stehen zur Verfügung. Dazu zählen Hilfs- und Veredlungsmittel für Fasern und Garne, wie Bleich- oder Hydrophilierungsmittel für die Vorbehandlung, Hilfsmittel für Färberei und Druckerei, wie Dispergiemittel, Schutzkolloide, Färbebeschleuniger, Oxidations-, Beiz- oder Reservierungsmittel – die Liste scheint endlos. Die zu den Ausrüstungsmitteln zählenden Chemikalien werden als optische Aufheller (Weißtöner) eingesetzt, oder um das Knitter- und Krumpfverhalten zu verbessern, als griffgebende Mittel, Antielektrostatika, Phobier-, Flammschutz-, Fraßschutz- und antimikrobiell wirksame Mittel. Insgesamt enthalten diese Zubereitungen ca. 600 unterschiedliche Verbindungen, dabei sind die Farbstoffe noch nicht berücksichtigt.

Nicht alle dieser eingesetzten Substanzen sind unbedenklich für die Umwelt: Einige stehen im Verdacht Allergien auszulösen; andere werden in der Umwelt nicht abgebaut und reichern sich im Fettgewebe an oder werden verdächtig kanzerogen zu sein.

Als besonders gefährdet werden Kinder in ihrer geistigen Entwicklung angesehen. Eine Vielzahl der Verbindungen kann potenziell das Gehirn schädigen, ist aber weder reguliert noch auf gesundheitsgefährdende Effekte auf Föten und Kinder untersucht. Experten fordern, Kinder besser vor den Auswirkungen giftiger Chemikalien, der „lautlosen Epidemie“ zu schützen. [1]

Gesetzliche Grundlagen

Die europäische Textilkennzeichnungsverordnung schreibt lediglich eine Angabe über die verwendeten Textilfasern vor; eine Kennzeichnung der verwendeten Hilfsstoffe, ist bisher nicht vorgeschrieben. Textilien gelten als Bedarfsgegenstand, und in diesem Fall gilt das recht allgemeine Verbot, dass die Herstellung und Behandlung von Bedarfsgegenständen der Gesundheit nicht schaden darf. Die Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften, liegt in der Eigenverantwortung der Hersteller; die Überwachung in der Verantwortung der Bundesländer. Da es aber keine Zulassungs- oder Anmeldepflicht für Textilien gibt – lediglich die Information über die verwendete Faser ist vorgeschrieben – fehlen umfassende Kenntnisse über mögliche Risiken. [2]

Experten und Verbraucherorganisationen fordern schon seit langem eine genaue Deklaration der „Inhaltsstoffe“. Zwar sind einige gefährliche Substanzen in der Kleidung verboten, wie krebserregende Azofarbstoffe oder bestimmte Flammschutzmittel. Für Formaldehyd gilt eine Kennzeichnungspflicht und für Pentachlorphenol, nach Chemikalienverbotsverordnung, ein Maximalgehalt von 5 mg/kg Textil. Dies sind aber nur punktuelle Regelungen, eine einheitliche, umfassende Regelung wie für kosmetische Produkte gibt es für Textilien und Leder nicht.

Über 90 Mio. Tonnen Textilfasern wurden 2015 produziert, ein Großteil davon in Ländern, die den Schadstoff-Einsatz nur unzureichend regulieren. Das ist ein riesiges Problem: Nicht nur dass die produzierten Textilien mit Schadstoffen kontaminiert sind, sondern auch der Eintrag dieser Schadstoffe in die Umwelt ist immens. Oftmals landet der überwiegende Teil der zur Veredlung eingesetzten Chemikalien ungeklärt in den Flüssen, und damit irgendwann im Trinkwasser sowie den Nahrungsmitteln.

PFCs gelangen auch in Nahrungsmittel

Wie weitreichend der Eintrag solcher Chemikalien sein kann, lässt sich am Beispiel der sogenannten PFCs besonders beeindruckend verdeutlichen. PFC ist die Abkürzung für per-

und polyfluorierte Chemikalien; diese Stoffgruppe umfasst mehr als 800 Stoffe und kommt in der Natur nicht vor. Aufgrund ihrer hervorragenden wasser-, öl- und schmutzabweisenden Eigenschaften werden sie häufig zur Herstellung von Heimtextilien benutzt, wie Teppichen, Gardinen, Tischdecken, Kissenbezügen, aber auch Polstermöbeln. PFC finden sich in nahezu allen regendichten, atmungsaktiven Outdoor-Textilien, als Antifettschutz in beschichteten Papieren wie Pappbechern oder Pizzakartons, oder Antihafschicht in Teflonpfannen.

Das Problem: PFC sind äußerst stabil, sie werden nicht in der Umwelt abgebaut, sondern nur verteilt. Und so hat im Jahr 2015 eine Expedition von Greenpeace in allen Schnee- und Wasserproben, die an scheinbar unberührten und abgelegenen Orten der Welt gesammelt wurden (u.a. in China auf 5.000 Metern Höhe, in einem chilenischen Nationalpark), PFCs gefunden. Über die Luft und den Wasserkreislauf werden langlebige Schadstoffe in der Welt verteilt und gelangen letztendlich auch in unsere Nahrung. Sie reichern sich im Körper an, binden zum Beispiel an Proteine in Blut, Leber und Niere, und können während der Schwangerschaft und Stillzeit an den Fötus bzw. das Baby weitergegeben werden.

Empfindlicher Nachweis von PFC in Textilien mit LCMS

Aufgrund dieser besorgniserregenden Eigenschaften stehen die PFCs im Fokus der Verbraucherschützer und Umweltorganisationen. Die bekanntesten Vertreter sind die Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und die Perfluoroktansäure (PFOA), beide gelten als wahrscheinlich krebserregend.

Während die Verwendung von PFOS und ihrer Bestandteile in der EU bereits durch die EU-Chemikalienverordnung REACH als Bestandteil in Waren verboten ist, steht PFOA noch auf der Kandidatenliste. Ausgenommen sind unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen, und es gilt für Textilien ein Schwellenwert von 1 µg/m² des beschichteten Materials. Eine

schnelle und empfindliche Methode zur Überprüfung von Textilproben auf PFCs wird im Folgenden vorgestellt.

Abbildung 1 zeigt das Multiple Reaction Monitoring (MRM)-Chromatogramm eines PFC-Standards mit 26 Komponenten, inklusive ^{13}C -PFOA (= M-PFOA) als Internem Standard, in einer Textilmatrix. Die Messungen wurden mit dem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer LCMS-8050 durchgeführt, gekoppelt mit einer Nexera UHPLC. Die Trennung der Komponenten gelingt in weniger als 12 Minuten mit exzellenter Nachweisgrenze (LOD = limit of detection) für PFOS (LOD 5,3 pg/ml) und PFOA (LOD 5,8 pg/ml). Weitere wichtige Kenndaten der Methode sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Analyse von Realproben

Fünf verschiedene Kleidungsstücke (bezeichnet als BS, GS, YS, WS und BR) aus lokalen Geschäften wurden mit der beschriebenen Methode auf ihren PFC-Gehalt untersucht. Wie Abbildung 2 zeigt, wurden nur in der Probe GS Spuren von PFOA (650 pg/g = 0,65 ppb) gefunden. In den anderen vier Proben konnte keine der 26 PFC-Verbindungen nachgewiesen werden.

Farbmittel

Farbmittel sind nicht nur die größte Gruppe, sondern gelten auch hinsichtlich gesundheitlicher Risiken als die wichtigste Gruppe, der bei der Textilherstellung verwendeten Substanzen. Für die Bewertung gesundheitlicher Aspekte ist eine Einteilung nach Färbeprozess hilfreich. So werden wasserlösliche Direktfarbstoffe in die Hohlräume von Fasern eingelagert, wasserlösliche Reaktivfarbstoffe sogar kovalent mit der Faser verbunden. In der Regel sind diese Farbstoffe unbedenklich, da sie schlecht über die Haut resorbiert werden.

Die lipophilen Dispersionsfarbstoffe werden direkt in die Chemiefaser gelöst, dafür kommen aus technologischen Gründen nur kleine Moleküle unter Zusatz von organischen Lösemitteln (Färbebeschleuniger, Carrier) in Frage. Bei falscher Handhabung wie Überfärben oder unvollständiger Entfernung des Carriers können gesundheitliche Risiken durch diese lipophilen Substanzen, die teilweise gut dermal resorbiert werden, nicht ausgeschlossen werden.

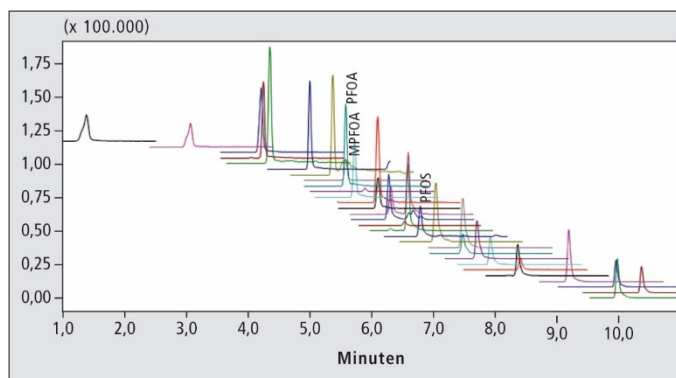


Abb. 1: MRM-Chromatogramm eines PFC-Standards mit 26 PFCs in Textilmatrix (Konzentration: 1.000 pg/ml, Interner Standard ^{13}C -PFOA = M-PFOA Konzentration: 500 pg/ml)

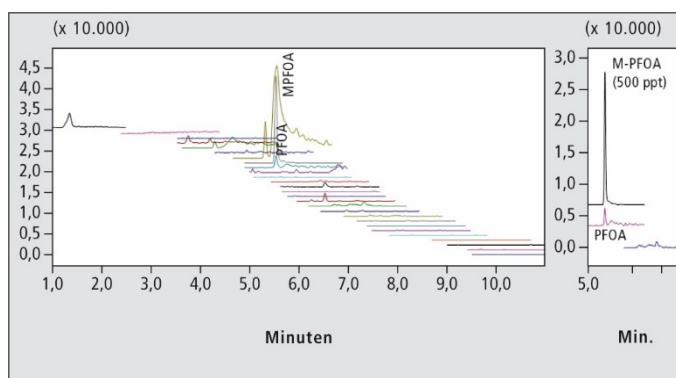


Abb. 2: MRM-Chromatogramm des Methanolextrakts der Textilprobe GS mit Internem Standard (M-PFOA, 500 pg/ml). Nur in dieser Probe konnten Spuren von PFOA nachgewiesen werden.

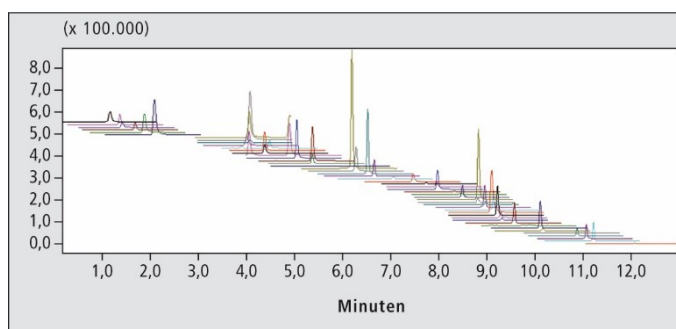


Abb. 3: Chromatogramm der MRM-Spuren von 47 Farbmitteln unterschiedlicher Farbgruppen in einem Lauf (Konzentration je 20 ng/ml (20 ppb); Injektionsvolumen: 5 μl)

Krebserzeugende Amine in Azofarbstoffen

Die mit Abstand bedeutendste Farbgruppe stellen die Azofarbstoffe dar, von denen ca. 500 auf Basis von krebserzeugenden Aminen hergestellt werden. Heute noch sind ungefähr 150 dieser Verbindungen kommerziell erhältlich. Nach der Aufnahme in den Körper können Azofarbstoffe enzymatisch (beispielsweise durch Darmbakterien, bestimmte Leberenzyme oder auch Bakterien der Haut) wieder in die ursprünglichen möglicherweise krebserregenden Amine gespalten werden.

Die deutsche Industrie verzichtet schon lange auf Azofarbstoffe, die krebserregende aromatische Amine abspalten können. Doch importierte Textilien können durchaus gesundheitsgefährdende Farbstoffe enthalten, auch wenn aufgrund der REACH Verordnung keine Textilien mit entsprechenden Farbstoffen in den Verkehr gebracht werden dürfen, die den gültigen Grenzwert von 30 mg/kg überschreiten.

In der Literatur werden im Zusammenhang mit textilbedingten Kontaktallergien insgesamt 49 Farbstoffe als Kontaktallergene bezeichnet, davon sind etwa zwei Drittel Dispersionsfarbstoffe. Darüber hinaus hat das BfR (Bundesamt für Risikobewertung) vor einigen Jahren acht Dispersionsfarbstoffe benannt, die nicht mehr in Bekleidungstextilien verwendet werden sollten.

Screening und quantitative Bestimmung von 47 Azofarbstoffen

Das folgende Applikationsbeispiel zeigt eine Methode mit der insgesamt 47 Farbstoffe aus unterschiedlichen Farbstoffgruppen, 23 Azo-, 21 Dispersions- und 3 Triphenylmethanfarbstoffe, schnell und zuverlässig nachgewiesen werden können. Darunter sind auch sieben der acht vom BfR genannten Dispersionsfarbstoffe (Dispersionsblau 35, 106, 124; Dispersionsgelb 3, Dispersionsorange 3 und 37/76; Dispersionsrot 1).

Die Trennung der 47 Komponenten gelingt innerhalb von 12 Minuten, wie das Chromatogramm der MRMs in Abbildung 3 zeigt. Zur Entwicklung der Analysemethode wurde eine farbstofffreie Textilprobe mit den entsprechenden Standardkomponenten gespickt und die Geräteparameter optimiert.

Durchgeführt wurden die Messungen mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer LCMS-8040 gekoppelt mit einer Nexera UHPLC von Shimadzu. In Tabelle 2 sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen aufgelistet sowie Daten zu Linearität der Kalibrierung und zu Reproduzierbarkeitsmessungen.

Analyse von Stichproben aus Bekleidungsgeschäften

In lokalen Textilgeschäften wurden insgesamt drei hellfarbige Kleidungsstücke erworben, hier als OB, OG und OY bezeichnet und mit der vorgestellten Methode analysiert. In nur einer der drei Stichproben konnte eindeutig einer der 47 Farbstoffe nachgewiesen werden: das als Kontaktallergen geltende und zu den acht vom BfR „geächteten“ Dispersionsfarbstoffen gehörende Dispersionsrot 1 (Abbildung 4).

Fazit

Schnelle und empfindliche Nachweismethoden von schädlichen Chemikalien in Textilien sind notwendig, um die stichprobenartige Überwachung von zum Beispiel Kleidungsstücken zu ermöglichen. Die Einführung und Überwachung von Grenzwerten ist nicht nur im Sinne des Trägers der Kleidungsstücke, sondern unterstützt auch den nachhaltigen Schutz der Umwelt. Auch wenn sich bereits einige Hersteller verpflichtet haben auf bekannte Schadstoffe in Bekleidung zu verzichten, werden bei Stichproben von Umweltschutz- und Verbraucherverbänden noch immer belastete Kleidungsstücke gefunden. [3]. Mit LC/MS/MS lassen sich schon geringe Spuren von gesundheitsschädlichen Substanzen in Textilien präzise und quantitativ bestimmen.

Tab.1: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen für 26 PFCs, inklusive PFOS, PFOA, sowie Daten zur Reproduzierbarkeit (n = 6) für die Konzentrationen 50 pg/ml und 1.000 pg/ml.

Nr.	Name	RT (min)	Bereich (pg/ml)	R ²	LOD (pg/ml)	LOQ (pg/ml)	RSD (%), n = 6	
							50 (pg/ml)	1.000 (pg/ml)
1	PFBA	1,379	50 - 5.000	1,000	15,6	47,3	3,5	3,7
2	PFPA	3,063	50 - 5.000	0,9993	11,5	34,8	6,9	1,0
3	PFBS	4,211	20 - 5.000	0,9991	6,1	18,5	3,5	3,4
4	PFHxA	4,245	50 - 5.000	0,9995	16,6	50,2	5,7	3,6
5	HPFHpA	4,353	20 - 5.000	0,9993	2,8	8,5	4,5	2,2
6	PFHpA	5,004	50 - 5.000	0,9992	13,8	41,8	9,1	3,9
7	1H,1H,2H,2H-PFOS	5,373	50 - 5.000	0,9992	14,9	45,3	9,3	5,7
8	PFOA	5,594	20 - 5.000	0,9996	5,8	17,7	5,9	1,3
9	PFHxS	5,733	50 - 5.000	0,9992	11,8	35,6	10,7	2,1
10	FOEA	5,896	1.000 - 5.000	0,9988	246,3	746,3	N.A.	12,6
11	PFNA	6,112	50 - 5.000	0,9996	13,3	40,2	6,3	6,7
12	PFHpS	6,285	50 - 5.000	0,9991	8,7	26,3	9,6	3,5
13	PF-3,7-DMOA	6,308	50 - 5.000	0,9996	15,3	46,5	14,4	4,1
14	PFDA	6,592	50 - 5.000	0,9998	9,6	29,0	7,8	7,2
15	PFOS	6,793	20 - 5.000	0,9990	5,3	16,1	12,8	6,1
16	HAPFUnA	6,541	500 - 5.000	0,9973	82,3	249,3	N.A.	12,4
17	PFUdA	7,045	20 - 5.000	0,9995	5,3	16,0	11,1	4,8
18	PFDoA	7,484	50 - 5.000	0,9990	11,5	35,0	10,4	3,4
19	PFDS	7,721	50 - 5.000	0,9991	15,3	46,2	8,0	3,6
20	PFTrDA	7,928	50 - 5.000	0,9991	15,2	46,0	13,5	8,3
21	PFTeDA	8,372	50 - 5.000	0,9991	13,4	40,6	7,6	8,8
22	FOSA	8,420	50 - 5.000	0,9995	11,6	35,0	14,0	8,2
23	PFDHxA	9,198	20 - 5.000	0,9985	1,4	4,1	14,7	2,5
24	N-MeFOSA	9,955	200 - 5.000	0,9986	60,8	184,1	N.A.	6,2
25	PFODA	9,980	20 - 5.000	0,9982	5,0	15,1	11,0	1,7
26	N-EtFOSA	10,369	100 - 5.000	0,9984	32,1	97,2	N.A.	6,0
IS	M-PFOA	5,556	500			N.A.		

Literatur

[1] Focus online 06.03.2014: *In Billigländern produziert – Krebs- und Allergiegefahr: So giftig ist unsere Kleidung.*

[2] BfR, Bundesinstitut für Risikobewertung; *Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien. Aktualisierte Stellungnahme Nr. 041/2012 vom 06. Juli 2012*

[3] Greenpeace Homepage, Report: *Chemie in unberührter Natur und Gefährliche Chemikalien in Outdoor Ausrüstung (Greenpeace Produkttest 2016)*

[4] UBA, Umweltbundesamt, Homepage *Themenseite PFC*

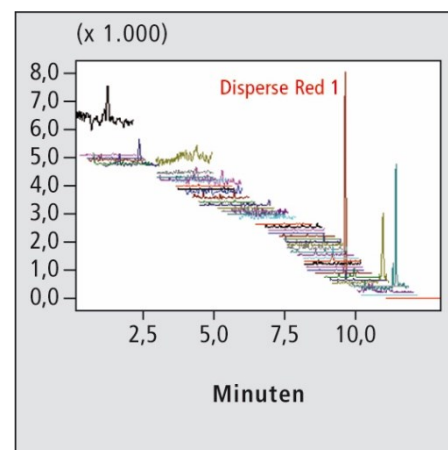


Abb.4: MRM-Chromatogramm der Realprobe OG mit Nachweis des Dispersionsfarbstoffs „Disperse Red 1“ (Dispersionsrot 1).

Tab. 2: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen für 47 Farbstoffe, sowie Daten zur Reproduzierbarkeit (n = 6) für die Konzentrationen 10 ppb und 50 ppb.

Nr.	Verbindung	RT (min)	Bereich (ppb)	Linearität	LOQ	LOD	RSD (%), n = 6	
							10 ppb	50 ppb
1	2,4-toluenediamine	1,148	1 - 1.000	0,9992	0,68	0,22	1,92	3,73
2	Benzidine	1,506	1 - 1.000	0,9960	0,52	0,17	4,89	3,88
3	4,4'-oxydianiline	1,268	0,5 - 200	0,9944	0,26	0,09	4,47	4,12
4	4,4'-diaminodiphenylmethane	1,583	0,5 - 1.000	0,9992	0,35	0,12	1,28	2,31
5	o-anisidine	1,733	0,2 - 200	0,9993	0,15	0,05	4,90	2,81
6	o-toluidine	2,049	0,2 - 200	0,9998	0,16	0,05	2,67	1,58
7	p-cresidine	3,975	0,1 - 200	0,9992	0,06	0,02	3,08	1,36
8	2,4'-diaminoanisole	3,975	1 - 200	0,9995	0,58	0,19	6,72	2,61
9	2,4'-xylydine	3,933	1 - 200	0,9994	0,73	0,24	1,65	2,33
10	3,3'-dimethoxybenzidine	4,514	0,2 - 200	0,9951	0,20	0,06	2,01	1,12
11	4-chloroaniline	4,094	1 - 200	0,9997	0,78	0,26	3,75	1,93
12	o-tolidine	4,395	0,5 - 200	0,9992	0,28	0,10	3,64	1,83
13	4,4'-methylene-bis(2-methylaniline)	4,484	0,5 - 200	0,9993	0,21	0,07	2,62	2,77
14	2,6-xylydine	4,991	1 - 200	0,9995	0,85	0,28	3,21	3,23
15	2,4,5-trimethylaniline	5,001	0,5 - 200	0,9995	0,29	0,10	3,22	1,30
16	2-naphthylamine	5,472	0,2 - 200	0,9994	0,10	0,03	3,54	1,72
17	4,4'-thiodianiline	5,457	0,5 - 1.000	0,9993	0,19	0,06	2,91	2,00
18	4-chloro-o-toluidine	6,282	0,2 - 500	0,9997	0,15	0,05	1,99	2,08
19	Basic Red 9	6,139	0,05 - 100	0,9931	0,02	0,01	1,22	1,93
20	4-aminobiphenyl	6,612	0,5 - 1.000	0,9996	0,45	0,15	1,81	2,45
21	Basic Violet 14	6,479	0,05 - 100	0,9977	0,02	0,01	2,78	1,42
22	5-nitro-o-toluidine	6,888	5 - 1.000	0,9994	1,98	0,65	10,86	8,18
23	Disperse Blue 7	7,459	1 - 200	0,9991	0,71	0,24	3,10	1,33
24	Disperse Yellow 9	7,805	5 - 1.000	0,9997	5,00	1,50	15,16	4,16
25	Disperse Blue 3	7,921	0,5 - 200	0,9994	0,28	0,09	5,14	1,91
26	Disperse Red 11	7,936	0,5 - 100	0,9967	0,20	0,06	3,04	2,32
27	Disperse Blue 102	8,294	2 - 200	0,9991	0,97	0,32	16,32	7,61
28	Disperse Red 17	8,489	0,5 - 200	0,9992	0,50	0,15	6,16	3,78
29	4-aminoazobenzene	8,815	2 - 200	0,9995	1,23	0,41	10,43	3,95
30	3,3'-dichlorobenzidine	8,789	2 - 200	0,9994	1,47	0,48	11,04	6,06
31	4,4'-methylene-bis-2-chloroaniline	8,978	2 - 200	0,9993	2,00	0,60	4,77	4,59
32	Disperse Blue 106	8,938	0,1 - 200	0,9994	0,04	0,01	10,34	3,56
33	Disperse Orange 3	9,128	0,1 - 200	0,9994	0,08	0,03	5,81	2,01
34	Basic Violet 3	9,2	0,05 - 200	0,9990	0,02	0,01	4,42	2,45
35	Disperse Yellow 3	9,203	0,5 - 200	0,9991	0,21	0,07	3,97	2,74
36	Disperse Orange 11	9,273	0,5 - 200	0,9992	0,34	0,11	11,59	4,69
37	Disperse Brown 1	9,289	1 - 200	0,9993	1,00	0,33	6,24	8,33
38	Disperse Red 1	9,571	0,2 - 100	0,9942	0,20	0,07	3,16	5,54
39	Disperse Blue 35	9,875	5 - 1.000	0,9980	1,98	0,65	10,54	5,99
40	Disperse Yellow 1	8,438	2 - 200	0,9960	2,00	0,63	10,43	8,29
41	Disperse Yellow 49 (Leather)	10,099	0,5 - 200	0,9996	0,26	0,09	3,63	2,40
42	Disperse Blue 124	10,163	1 - 500	0,9981	0,78	0,26	4,70	4,74
43	Disperse Blue 26	10,779	5 - 200	0,9986	4,09	1,35	7,08	12,85
44	Disperse Orange 37	10,864	5 - 200	0,9970	4,05	1,34	4,31	3,35
45	Disperse Yellow 23	11,049	0,2 - 200	0,9969	0,17	0,06	5,19	1,75
46	Disperse Orange 1	11,195	0,2 - 200	0,9979	0,12	0,03	2,57	1,23
47	Disperse Orange 149	12,069	1 - 200	0,9975	0,73	0,24	4,80	7,42