

„Eulanisierte“ Textilien

Eine Gefahr für Mensch und Material?

Achim Unger

Wollwaren und Mischgewebe mit Wolle wurden in der Vergangenheit zum Schutz gegen Motten- und Käferfraß in großem Umfang „eulanisiert“. Der Beitrag befasst sich mit dem Problem, welche Gesundheitsgefährdung und Materialschädigung von den chemisch teilweise sehr unterschiedlichen EULAN-Präparaten und anderen Wollschutzmitteln ausgeht. Weiterhin sind in ihm Hinweise zur analytischen Bestimmung der Wirkstoffe und zu Schutzmaßnahmen beim Umgang mit den behandelten Objekten enthalten. Schließlich werden noch zu klärende Probleme benannt und Lösungsansätze aufgezeigt.

Eulan in Textiles – Danger to Men and Material?

Woolen goods and tissues containing wool were in the past treated to a large extent with Eulan as a protection against attack by moths and beetles. This paper deals with the problems of dangers to human health and damage to materials caused by Eulan of differing composition and by similar products. Furthermore, hints are offered for the analytic determination of active ingredients and for protective measures during the handling of Eulan treated objects. Problems still to be investigated and possible solutions are shown.

1 Einleitung

Die Bemühungen, Wolle und wollhaltige Textilerzeugnisse vor den Larven der Kleidermotte (*Tineola bisselliella* HUMMEL), Pelzmotte (*Tinea pellionella* L.), Tapetenmotte (*Trichophaga tapetzella* L.), Samenmotte (*Hofmannophila pseudospretella* STANTON) und vor Keratin fressenden Käfern wie Pelzkäfern (*Attagenus* sp.), Kabinett-, Teppich- und Wollkrautblütenkäfer (*Anthrenus* sp.) sowie Speckkäfern (*Dermestes* sp.) wirksam und dauerhaft zu schützen, blieben Jahrhunderte lang erfolglos.

Kennzeichnend für die Situation am Anfang des 20. Jahrhunderts war die Humoreske „Antipellin, das beste Mottenpulver“ von Roda Roda (1906). Darin bat der Fabrikant Edhofer den Universitätsprofessor zu Wien, Dr. Brzezlarzik, sein Insektenpulver „chemisch, bakteriologisch und experimentell“ zu untersuchen und ihm die Wirksamkeit zu attestieren. Für 500 Kronen erhielt der Fabrikant das gewünschte Schriftstück, welches ihm bestätigte, dass „Antipellin“ das Raupenwachstum der Pelz- und Kleidermotte hervorragend fördere und „das beste aller existierenden Mottenpulver“ sei. Er möge doch Dr. Brzezlarzik noch sechs Flaschen davon für seinen Privatgebrauch schicken.

Erst Anfang der 1920er Jahre begannen Chemiker der Farbenfabriken BAYER AG, Leverkusen, mit den entsprechenden wissenschaftlichen Untersuchungen. Das erste Mottenschutzmittel erhielt die Bezeichnung „MOTTENEULAN“ (Tab. 1 im Anhang) und bestand aus Aluminiumammoniumfluorid, einem wasserlöslichen Doppelsalz (Herfs u. Stötter 1955). Weitere zielgerichtete Untersuchungen fußten auf den Erkenntnissen, dass mit 2,4-Dinitro-naphth-1-ol (Martiusgelb) gefärbte Wolle vor Mottenfraß geschützt war und der Austausch der farbgebenden Nitrogruppen gegen Halogenatome zum flüchtigen Mottenpräparat 2,4-Dichlor-naphth-1-ol führte (Herfs u. Stötter 1955).

Inzwischen umfasst die Palette der von der Fa. BAYER AG im Laufe der Zeit produzierten EULANE über 30 Präparate, teils mit gleichen, teils mit veränderten Wirksubstanzen (vgl. Tab. 1). Neben den EULANEN gibt es noch weitere Wollschutz-

mittel, von denen die Mitin®-Produkte der Schweizer Firma Ciba-Geigy (Basel) die größte Verbreitung fanden.

Nach „Duden online“ (Stand: März 2012) handelt es sich bei EULAN um ein Kurzwort aus griechisch *eu* „gut“ und lateinisch *lana* „Wolle“. EULAN ist seit 1920 (Lehmann 1964a) mit dem Warenzeichen ® geschützt und wird auf Werbeanzeigen und Webetiketten in Majuskeln wiedergegeben.

Die EULAN-Präparate zählen zu den Textilausrüstungsmitteln und stellen nach heutiger Nomenklatur biozidhaltige Zubereitungen dar. Eulanisieren bedeutet soviel wie „mottenfest ausrüsten“ (engl.: mothproofing). Diese Ausrüstung bewirkt nach Schiecke (1987), dass die Keratinfaser der Wolle für die Mottenlarven – und bei erhöhter Anwendungskonzentration – auch für die meisten Larven der Käfer ungenießbar wird. Die verwendeten Wirkstoffe sind häufig keine Insektizide (Fraß- und Kontaktgifte) im engeren Sinn, sondern rufen eine Sistierung (Aufhebung, Unterbrechung) der Keratinverdauung der Larven hervor. Die im Darmtrakt der Larven vorhandenen Fermente können dann die Wolle nicht mehr abbauen.

Mit den einzelnen EULAN-Präparaten wurden Jahrzehnte lang Teppiche und Auslegware, Plüschtiere (Abb. 1, 2), Decken (Abb. 3, 4), Uniformen, Polstergarnituren, Pelze, Federn, Vogelbälge und vieles andere mehr im In- und Ausland behandelt.

Die Eulanisierung wurde als Qualitätsmerkmal mit Etiketten, die in die jeweilige Landessprache übertragen wurden, am Objekt dokumentiert (Abb. 5). In manchen Museen kam es vermutlich bisweilen sogar zu einer komplexen Behandlung unter Verwendung unterschiedlicher EULAN-Typen.

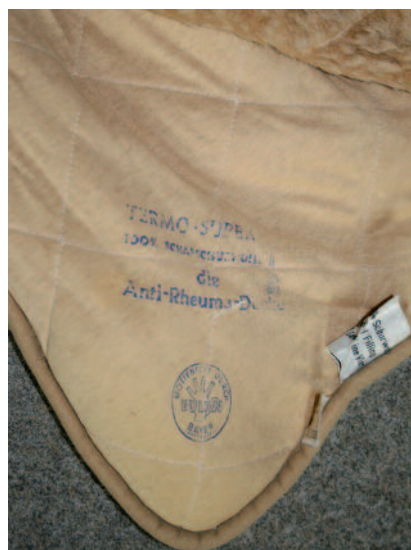
Analysen, die in jüngster Zeit an Staub- und Faserproben eines historischen Teppichkonvoluts durchgeführt wurden, ergaben außer EULAN (EULAN SPA mit Permethrin als Wirkstoff) weitere Biozide wie DDT, Lindan und PCP sowie Arsen-, Quecksilber- und Bleiverbindungen. Ein derartiger „Biozidcocktail“, der sich bereits an ethnologischen Objekten nachweisen ließ (Tello et al. 2005), wird vermutlich symptomatisch für zahlreiche Textilien sein, wenn auch in anderer Zusammensetzung und Dosierung.



1
Pudel der Fa. Steiff (Mitte 1960er Jahre), modifizierte Vorderseite des Etikettes am Halsband



2
Pudel der Fa. Steiff (Mitte 1960er Jahre), originale Rückseite des Etikettes am Halsband



3
Etikett einer Wolldecke (ca. 1960)

4
Eulanisierte Anti-Rheuma-Decke



5
Rumänische EULAN-Etiketten
(„Mottenresistent durch EULAN“)

Der vorliegende Beitrag versucht zunächst, anhand der zugänglichen Literatur im Rahmen einer Einzelstoff-Betrachtung die bislang bekannten toxikologischen Daten und arbeitsmedizinischen Aspekte zu den einzelnen Textilausrüstungsmitteln (im Folgenden als Wollschutzmittel bezeichnet) bzw. deren Wirkstoffe zu sichten und zu bewerten. Ein weiteres wichtiges Bewertungskriterium resultiert aus der vergleichenden Betrachtung der Struktur der Wirkstoffe, deren toxisches Potenzial bereits bekannt ist. Weiterhin soll geklärt werden, in welchem Ausmaß die verschiedenen Wollschutzmittel das Fasermaterial schädigen können bzw. ob und inwieweit dieser Aspekt bereits untersucht wurde.

Die aufbereiteten Informationen und daraus resultierenden Bewertungen stellen somit für in der Textilrestaurierung Beschäftigte eine Basis für ein verantwortungsvolles und umsichtiges Handeln zur Bewahrung der Objekte unter Berücksichtigung des Arbeits- und Gesundheitsschutzes dar.

2 Beschreibung der Wollschutzmittel nach Stoffgruppen

2.1 Fluoride

Stoffcharakteristika

Zur Gruppe der salzartigen EULANE zählen MOTTENEULAN, EULAN, EULAN extra, EULAN W und EULAN W extra sowie vermutlich auch EULAN F (vgl. Tab. 1). Die ersten drei Präparate basieren auf dem Doppelsalz Aluminiumammoniumfluorid ($\text{AlF}_3 \cdot \text{NH}_4\text{F}$). Ihre Nassechtheit und Waschbeständigkeit sind schlecht. EULAN W und EULAN W extra enthalten Kaliumhydrogendifluorid (KHF_2) als Wirkstoff.

Angaben zur Toxikologie

Gegenwärtig sind die Einzelverbindungen AlF_3 und NH_4F als gesundheitsschädlich (Xn) bzw. giftig (T) eingestuft. Das entsprechende Doppelsalz dürfte zumindest als gesundheitsschädlich gelten. Kaliumhydrogendifluorid ist als giftig (T) und ätzend (C) deklariert. Seine akute orale Toxizität in Form der LD_{50} beträgt 150 mg/kg (Meerschwein) (GESTIS-Stoffdatenbank 2012). Die Substanz wirkt reizend auf die Schleimhäute der Augen und Atmungsorgane. Im Sicherheitsdatenblatt der Fa. Sigma-Aldrich ist ein Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von 1 mg/kg aufgeführt.

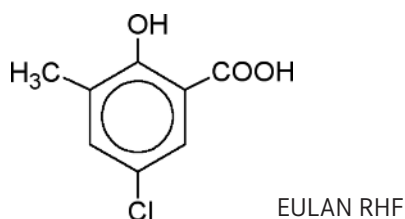
Materialschädigung

Die genannten Fluoride können im Laufe von Jahren unter dem Einfluss von Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen Fluorwasserstoff bzw. Flusssäure abspalten, wodurch das Fasermaterial möglicherweise geschädigt wird. Ein ähnliches Phänomen ist bei Holzobjekten, die mit fluoridhaltigen Holzschutzmitteln und phosphathaltigen Brandschutzmitteln behandelt wurden, unter dem Begriff „Mazeration“ bekannt. Hierbei kommt es zu einer von der Oberfläche ausgehenden Strukturauflösung des Holzes.

2.2 Benzoesäure-Derivate

Stoffcharakteristika

Das Präparat EULAN RHF (Chlorcresotinsäure) kann als Derivat der Salicylsäure bzw. der 2-Hydroxybenzoesäure aufgefasst werden (vgl. Tab. 1 im Anhang).



Angaben zur Toxikologie

Zur Wirksubstanz Chlorcresotinsäure ließen sich keine toxikologischen Angaben ermitteln. Die zugrunde liegende Stammverbindung 3-Methyl-salicylsäure (2-Hydroxy-3-methyl-benzoesäure, o-Cresotinsäure) ist laut Sicherheitsdatenblatt der Fa. Sigma-Aldrich (Stand 2011) als gesundheitsschädlich (Xn) eingestuft. Die akute orale Toxizität liegt bei einer LD_{50} von 445 mg/kg (Ratte). Ähnliche Substanzen wie Chlorsalicylsäure und Methyl-5-chlorsalicylat gelten ebenfalls als gesundheitsschädlich (Xn) bzw. reizend (Xi).

Materialschädigung

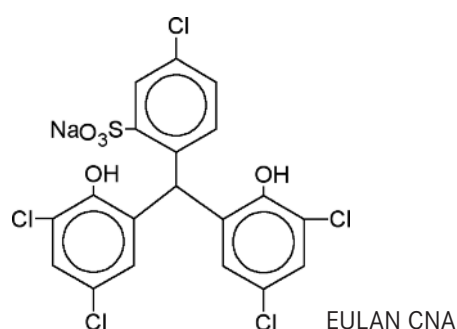
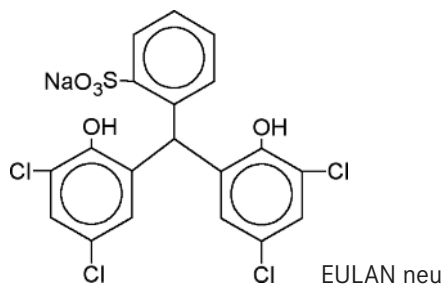
Angaben zum Langzeitverhalten behandelter Textilobjekte fehlen bisher.

2.3 Triphenylmethan-Derivate

Stoffcharakteristika

Nach Tab. 1 gehören zahlreiche EULANE zu dieser Gruppe. Timár-Balázs u. Eastop (1998) geben an, dass es sich bei EULAN neu und EULAN CN extra um stabile, biologisch nicht abbaubare Verbindungen handelt. Die salzartige Bin-

dung der Substanzen an die Protein-Faser erfordert ein saures Milieu, wodurch eine Behandlung säureempfindlicher Objekte ausgeschlossen ist. Kommen die mit den EULANEN ausgerüsteten Objekte mit alkalisch wirkenden Substanzen in Kontakt, brechen die salzartigen Bindungen auf und der Mottenschutz nimmt ab.



Angaben zur Toxikologie

Zur Toxizität von EULAN neu und EULAN CN bzw. CNA waren keine Angaben zu finden. Die den Wirkstoffen im chemischen Grundgerüst ähnlichen Triphenylmethan-Farbstoffe weisen jedoch hinsichtlich ihrer Toxizität deutliche Unterschiede auf.

Materialschädigung

Es ist davon auszugehen, dass durch die Anwesenheit mehrerer Chloratome in den Molekülen und die ebenfalls vorhandene Sulfonsäure-Gruppe historische Textilien im Verlaufe des Alterungsprozesses irreversibel geschädigt werden.

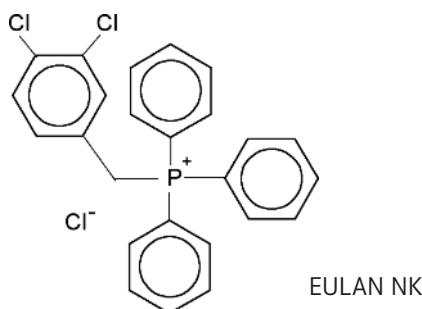
2.4 Triphenylphosphonium-Derivate

Stoffcharakteristika

Innerhalb dieser Gruppe (vgl. Tab. 1 im Anhang) fanden das leicht in heißem Wasser lösliche EULAN NK und EULAN NKF extra nach Herfs u. Stötter (1955) wegen der guten Haftfestigkeit auf tierischen Fasern und der sehr guten Waschbeständigkeit für den Nachschutz von Wollfertigerzeugnissen, aber auch von Pelzen und Fellen (EULAN NKF), große Verbreitung.

Angaben zur Toxikologie

Zur Toxikologie der Wirksubstanz waren keine Daten auffindbar. Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid als Basis-Verbindung ist jedoch nach dem Sicherheitsdatenblatt der Fa. Merck (Stand 2010) als giftig (T) eingestuft. Die akute orale Toxizität liegt mit einer LD₅₀ von 43 mg/kg (Ratte) recht niedrig. Durch die Einführung der beiden Chlor-Substituenten in das Molekül erhöht sich vermutlich die Toxizität weiter.



Materialschädigung

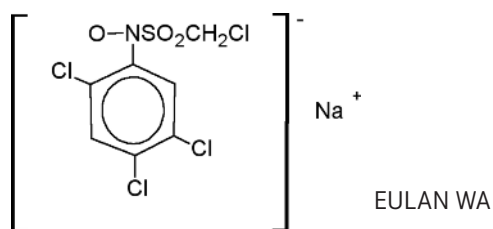
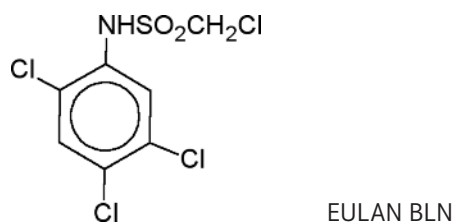
Aufgrund der Chloratome im Molekül ist im Verlaufe der Alterung mit Schäden am Material zu rechnen.

2.5 Aromatische Sulfonamid-Derivate

2.5.1 EULAN BL, BLN und WA

Stoffcharakteristika

EULAN BL, das erste Präparat dieser Gruppe, wurde bereits 1934 hergestellt. Seine anwendungstechnischen Eigenschaften waren jedoch mangelhaft. Erst 1950 kamen mit EULAN BLN und EULAN WA zwei Erzeugnisse auf den Markt, die eine stärkere Verbreitung fanden. Die beiden Produkte unterschieden sich in ihrer Konzentration und Wirkung gegen einzelne Schadinsekten.



Angaben zur Toxikologie

Im Hinblick auf eine mögliche Gesundheitsgefährdung damit befasster Personen untersuchten Lichtenstein et al. (2009) Staub- und Textilproben von Militärkleidung, versehen mit Etiketten „3 % Eulan BLN“. Da reines EULAN BLN als Referenzsubstanz fehlte, ließ sich der Gehalt an Chlormethylsulfonsäure-trichloranilid in einer Staubprobe lediglich semi-quantitativ abschätzen. Er lag in der Größenordnung von einigen Hundert bis einigen Tausend mg/kg (ppm). Eine toxikologische Bewertung wurde leider nicht vorgenommen. Vergiftungsfälle bei der Herstellung von Chlormethylsulfonsäure-trichloranilid deuten darauf hin, dass die Substanz als Stoffwechselgift wirkt (von Symanski 1965).

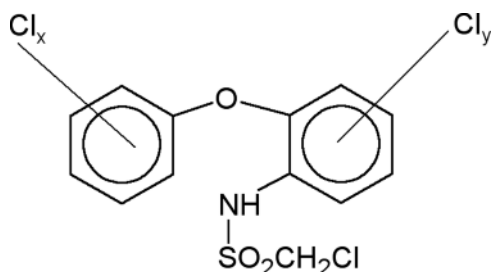
Materialschädigung

Nach Timár-Balázsy u. Eastop (1998) ändern sich Weichheit, Oberflächeneigenschaften und Farbe des Gewebes durch die Behandlung mit EULAN BLN und EULAN WA. Diese Vorgänge dürften sich während der jahrelangen Lagerung von damit ausgerüsteten Sammlungsbeständen noch verstärken, unter anderem auch aufgrund der Anwesenheit von Chlor-Substituenten in den Wirkstoffmolekülen.

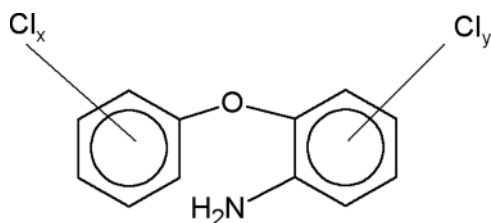
2.5.2 EULAN WA NEU und EULAN U 33

Stoffcharakteristika

EULAN WA NEU und EULAN U 33 enthalten nach Tab. 1 ein Wirkstoffgemisch aus Polychlor-2-(chlormethylsulfonamid)-diphenylethern (PCSD, auch als Chlorphenylide bezeichnet) und Polychlor-2-aminodiphenylethern (PCAD). Letztere Verbindungen sind aus dem Herstellungsprozess resultierende Verunreinigungen. Sie können aber auch als primäre Abbauprodukte von PCSD auftreten.



Polychlor-2-(chlormethylsulfonamid)-diphenylether (PCSD)



Polychlor-2-aminodiphenylether (PCAD)

EULAN WA NEU / EULAN U 33 ($Cl_{x,y}$ ca. 4–5)

Die beiden EULANE unterscheiden sich lediglich in der Wirkstoff-Konzentration. Für EULAN WA NEU bzw. EULAN U 33 betragen die von der Fa. BAYER AG angegebenen Chlorphenylid-Konzentrationen 20 % bzw. 33 % (Obenland et al. 1998), wobei 1–2 mg Chlorphenylid je g Wolle eingesetzt werden sollten.

PCSD und PCAD besitzen in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad Siedepunkte zwischen 400 und 600 °C (ARGUK Umweltlabor 1998). Sie sind chemisch sehr beständig und schwer abbaubar.

EULAN WA NEU und EULAN U 33 wurden sehr häufig und über einen recht langen Zeitraum (etwa ab 1953 bis 1988) eingesetzt (vgl. Tab. 1). Ersteres diente vor allem zur Ausrüstung von Wolle und Wollmischgespinnsten, während EULAN U 33 zum Schutz von Wolle, Haaren, Borsten und Federn ein-

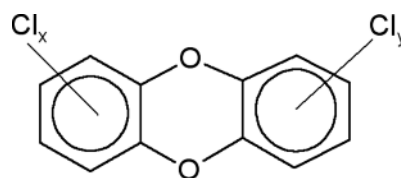
gesetzt wurde (Neumüller 1973) Beispiele für die Motten- und Käferschutzausrüstung von Museumstextilien (z. B. Gobelins) mit EULAN U 33 sind bei Lehmann (1961, 1964a u. b, 1965, 1967) genannt. Bei Eulanisierungen von musealem Sammlungsgut kamen in der Regel Teststreifen zur Prüfung der Mottenechtheit zum Einsatz, die anschließend der Fa. BAYER AG zur chemischen und entomologischen Prüfung übergeben wurden (Lehmann 1964a). Zeigten die Textilabschnitte eine gute Mottenechtheit, dann durfte an die behandelten Objekte das EULAN-Zeichen der Fa. BAYER AG in Form von Webeetiketten angenäht werden (Abb. 6).

Angaben zur Toxikologie

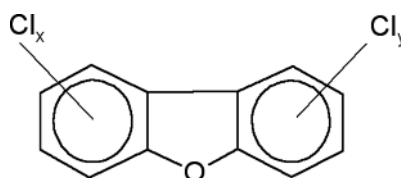
Obenland et al. (1998) haben sich mit der Toxikologie der Verbindungen eingehend befasst. Sie führen an, dass nach Angaben der Fa. BAYER AG die akute orale Toxizität des Präparates EULAN WA NEU in Form der LD_{50} 1000 mg/kg (Ratte) und bei einem Wirkstoff-Anteil von 20 % 200 mg/kg beträgt. Der von der Firma genannte No Observable Effect Level-Wert (NOEL) für PCSD, ermittelt durch orale Verabreichung an Ratten, liegt bei 3 mg/kg KG · d (Der NOEL-Wert wird in mg je kg Körpergewicht und Tag angegeben). Daraus ergibt sich ein mit dem Sicherheitsfaktor 1000 beaufschlagter ADI (Acceptable Daily Intake)-Wert von 0,003 mg/kg KG · d. Mutagenitäts- und Hautreizungstests sollen negativ ausgefallen sein.

In Odegaard et al. (2005) werden für das Präparat Edolan-U eine LD_{50} (oral, Ratte) von 600 mg/kg und seine EPA (U.S. Environmental Protection Agency)-Einstufung als hochtoxisch angegeben.

Zur Toxizität der PCAD-Metaboliten liegen nach Obenland et al. (1998) keine Quellen vor. Bei den PCAD vermuten die Autoren jedoch ein kanzerogenes Potenzial, weil es sich um Arylamine (typisches Beispiel: 4-Aminodiphenyl) handelt, die für ihre Krebs auslösende Wirkung bekannt sind. Weiterhin sind nach ihren Angaben PCSD und PCAD als Chlor-diphenylether herstellungsseitig mit polychlorierten Dibenzodioxinen/Dibenzofuranen (PCDD/F) verunreinigt, die eine hohe Toxizität aufweisen (Köhler et al. 1995). Besonders bekannt wurde das so genannte „Seveso-Gift“ (2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin, TCDD), welches extrem toxisch wirkt.



polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)



polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

Tabelle 2: Toxikologische Kennwerte verschiedener Biozide

Biozid	LD ₅₀ oral Ratte [mg/kg]	AGW/MAK [mg/m ³]	NOEL [mg/kg KG · d]	ADI [mg/kg KG · d]
Lindan	44 ⁸⁾ , 177 ¹³⁾	0,5 ⁶⁾ (AGW)	25 ¹⁾	0,001 ⁹⁾
DDT	87 ¹⁴⁾ , 113 ⁸⁾	1,0 ⁵⁾ (MAK)	1,5 ¹⁾ 0,25 ¹⁰⁾	0,01 ⁷⁾ 0,02 ⁹⁾
Permethrin	< 2000 ⁸⁾ , 490 ¹¹⁾ , 383 ¹³⁾	Noch keine Festlegung	5 ¹²⁾	0–0,05 ^{2,3)}
PCP	27 ⁸⁾	kein AGW	3,0 ¹⁾	0,003 ⁴⁾
Chlorphenylid	200 ¹⁾	?	3 ¹⁾	0,003 ¹⁾

1) Angaben aus Obenland et al. (1998)

2) Bundesgesundheitsblatt 1/95, S. 29–31 (1995)

3) WHO (1999)

4) Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2006)

5) TRGS 900 (2000)

6) TRGS 900 (2006)

7) Bundesinstitut für Risikobewertung (2006)

8) Gefahrstoffverordnung (2004)

9) Aehlig (2010)

10) Lingk (2010)

11) Meierhenrich (1997)

12) U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (1989)

13) Supelco Sicherheitsdatenblatt (Stand 2011)

14) Sigma-Aldrich Sicherheitsdatenblatt (Stand 2011)

Hinzu kommt, dass Chlorphenylid-Gemische thermisch sehr instabil sind. Bei höheren Temperaturen können polychlorierte Dibenzoazoxine gebildet werden, die Verbindungen vom Dioxin-Typ darstellen. Bei den PCSD und ihren Metaboliten handelt es sich um persistente Verbindungen, die chemisch schwer spaltbar sind. Ihre Verbreitung erfolgt wegen des niedrigen Dampfdruckes nicht über die Raumluft, sondern über den Feinstaub von imprägnierten Teppichen, Kleidungsstücken aus Wolle, Fellen und Pelzen sowie Polstergarnituren. Handlungsbedarf besteht dann, wenn der von der Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute e.V. (AGÖF) (2005) statistisch abgeleitete Auffälligkeitswert für EULAN WA neu (PCSD/PCAD) im Hausstaub von 10 mg/kg erreicht und überschritten wird.

Vergleicht man die toxikologischen Werte für die Chlorphenylide mit denen bekannter Biozide wie DDT, Lindan, Permethrin und PCP, so wird das hohe toxische Potenzial der Chlorphenylide deutlich (Tab. 2). Dieser Tatsache wurde bisher im Hinblick auf den Vorsorgeaspekt kaum Beachtung geschenkt. Da die Verbindungen eine hohe Persistenz aufweisen, dürften sie in damit imprägniertem Sammlungsgut aus Wolle noch in erheblicher Konzentration vorhanden sein. Es ist daher nicht auszuschließen, dass es bei der Reinigung und Restaurierung derartiger Objekte zu gesundheitlichen Beschwerden kommt.

Materialschädigung

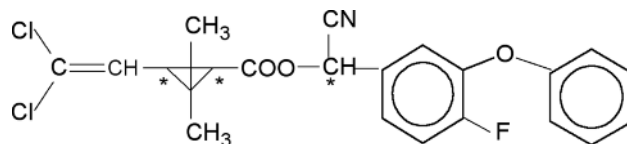
Timár-Balázs u. Eastop (1998) gehen aufgrund der zahlreichen Chloratome in den Molekülen von einer Schädigung historischer Textilien aus. Weiterhin kommt es bereits bei der Ausrüstung von Wolle mit EULAN U 33 (Edolan-U) zu einem erhöhten Vergilben des Materials (Ballard 2004).

2.6 Synthetische Pyrethroide

2.6.1 Cyfluthrin

Stoffcharakteristika

Cyfluthrin ist ein farbloser, geruchloser, kristalliner Feststoff mit einem Dampfdruck (in Abhängigkeit vom Isomer) von $0,1 \cdot 10^{-9}$ – $9,6 \cdot 10^{-9}$ hPa (Daunerer 1996) und liegt im EULAN SP als Wirkstoff vor (vgl. Tab 1).



Cyfluthrin

Angaben zur Toxikologie

Beim Cyfluthrin handelt es sich um ein Nervengift, das aufgrund seiner Speicherung im Fettgewebe und Gehirn Langzeitwirkung besitzt. Die akute Toxizität LD₅₀ oral (Ratte) beträgt 900 mg/kg (Meierhenrich 1997). Im Sicherheitsdatenblatt der Fa. Fluka (Stand 2011) ist der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) mit 0,01 mg/kg angegeben.

Die Verbindung zählt zu den Pyrethroiden des Typs II (Pyrethroide mit α -Cyano-Gruppe). Für Pyrethroide vom Typ II sind nach Klencke et al. (1995) Muskelzuckungen und Überschussbewegungen typisch (CS-Syndrom). Die Symptome ähneln denen einer Lindan-Vergiftung.

Akute Cyfluthrin-Vergiftungen treten beim Menschen vor allem in Form von Reizerscheinungen der äußeren Haut und der Schleimhäute sowie von Hustenanfällen auf. Hinsichtlich seines Umweltverhaltens wird Cyfluthrin als nicht persistent bis mäßig persistent eingestuft.

Materialschädigung

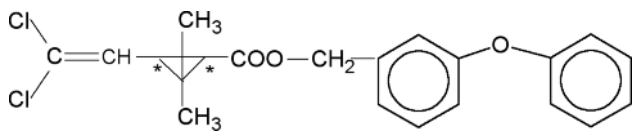
Angaben zu Langzeitschäden an Textilien waren nicht zu ermitteln. Sie sind aber aufgrund der chemischen Struktur nicht auszuschließen.

2.6.2 Permethrin

Stoffcharakteristika

Die Substanz ist in den EULANEN ETS, SPA, SPA 01, SPN, WBP-01, WP und Mottex N320 sowie als Komponente eines Wirkstoffgemisches in Mitin AL, AL 01 und BC (vgl. Tab. 1) enthalten. Auch die von der Fa. BAYER Environmental Science für die insektizide Ausrüstung von Textilien hergestellten Produkte Peripel 55 und Perigen basieren auf Permethrin. Letzteres wird nach Daunderer (1997b) seit 1980 als „Eulanisierungsmittel“ eingesetzt.

Permethrin ist ein geruchloser, farbloser bis gelblicher Feststoff mit einem Dampfdruck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Pa bei 20 °C und einem Siedepunkt von 210–220 °C bei 101,3 kPa. Seine Wasserlöslichkeit ist mit etwa 0,2 mg/l bei 20 °C sehr gering (Perkow u. Ploss 1999). Die Löslichkeit (g/l) in organischen Lösemitteln beträgt > 310 in Methanol und > 450 in Hexan, Aceton und Chloroform bei 20 °C.



Permethrin

Angaben zur Toxikologie

Das Biozid wirkt als Nervengift und weist eine Langzeitwirkung durch Speicherung im Fettgewebe und Gehirn auf (Daunderer 1997b). Seine Toxizität wird vom Verhältnis der cis-trans-Isomere bestimmt, wobei das cis-Isomer stärker toxisch wirkt. Die LD₅₀ oral (Ratte) liegt nach der Gefahrstoffverordnung von 2004 bei < 2000 mg/kg. Meierhenrich (1997) gibt 490 mg/kg für die LD₅₀ an.

Permethrin gehört zu den Pyrethroiden des Typs I ohne α-Cyano-Gruppe. Derartige Pyrethroide bewirken Muskelzittern, Übererregbarkeit, Störungen der Bewegungskoordination und Krämpfe (T-Syndrom). Die von Pyrethroiden des Typs I ausgelösten Symptome ähneln denen einer Vergiftung durch DDT (Klencke et al. 1995).

Nach Claßen (2003) besitzt Permethrin nur eine geringe Warmblüter-Toxizität und wird von gesunder Haut schlecht aufgenommen. Bei direkter Aufnahme in das Blut setzt eine hohe Giftwirkung ein, weil das Nervensystem ungehindert erreicht werden kann. Bei Fehlanwendungen oder Missbrauch, die stark erhöhte Dosen nach sich ziehen, können folgende Symptome beobachtet werden: Atemlähmung, Herzrhythmus- und Bewusstseinsstörungen bis zur Bewusstlosigkeit, Lungenödeme und Muskelkrämpfe. Langzeitschäden wurden bisher nicht registriert. Beim bestimmungsgemäßen Umgang können sich folgende Symptome einstellen: Stechen, Jucken, Brennen der exponierten Haut, Taubheitsgefühle, Überempfindlichkeit des Atemtraktes, allgemeines Unwohlsein mit Schwindel, Kopfschmerz, Ermüdung und Übelkeit (Claßen 2003).

Permethrin gelangt wegen des niedrigen Dampfdruckes zwar kaum in die Raumluft, dennoch kann sich bei erhöhter Temperatur, einem ungünstigen Verhältnis von behandelter Fläche zum Raumvolumen und mangelhafter Lüftung eine merklich höhere Konzentration einstellen. Eine stärkere ge-

sundheitliche Belastung ist vor allem über eingeatmete (Fein-) Staubpartikel sowie bei Hautschäden möglich. Im Falle von Hautverletzungen oder allergisch bedingten Hauterkrankungen sollte ein Hautkontakt vermieden oder gänzlich auf den Einsatz der Substanz verzichtet werden (Daunderer 1997b).

Materialschädigung

Falls beim Permethrin Bedingungen für eine Chlorabspaltung vorliegen, kann die Substanz eine Korrosion von Metallen auslösen (z. B. bei Geweben mit Metallfäden wie Uniformlitzen) (Timár-Balázs u. Eastop 1998).

2.6.3 EULAN SPA

Stoffcharakteristika

Laut DIN-Sicherheitsdatenblatt 137743/02 der Fa. BAYER AG mit Ausgabedatum vom 14.03.1990 ist EULAN SPA eine Permethrin-Zubereitung. Das Datenblatt enthält keine Angabe zur Permethrin-Konzentration. Das flüssige Produkt hat eine gelbe bis braune Farbe mit schwachem Geruch. Sein Dampfdruck liegt bei 1,7 kPa (20 °C). Es ist mit Wasser mischbar. Der pH-Wert einer Lösung von 10 g/l Wasser beträgt 6,0–7,5.

Die Fa. BAYER AG empfiehlt für Wolle und deren Mischungen mit anderen Fasern Anwendungsmengen von 0,12–0,40 % EULAN SPA bezogen auf das Warengewicht. Weiterhin gibt Troxler (1999) als Dosierempfehlung für den Insektenschutz von Fellen 0,8 % EULAN SPA an.

Angaben zur Toxikologie

Die akute orale Toxizität des Produktes wird im genannten Datenblatt mit LD₅₀ > 2000 mg/kg (Ratte) angegeben. Im Hinblick auf die Haut- und Schleimhautverträglichkeit ist es als nicht reizend eingestuft (geprüft an Kaninchen).

Materialschädigung

Siehe Permethrin.

2.6.4 EULAN SPA 01

Stoffcharakteristika

EULAN SPA 01 wird gegenwärtig von der Fa. Tanatex Chemicals B.V. in Ede (Niederlande) und Leverkusen als Textilhilfsmittel bzw. biozidhaltige Zubereitung hergestellt. Nach Firmenangaben ist es ein nach Ökotex Standard 100 zertifiziertes Erzeugnis und der darin enthaltene Wirkstoff Permethrin von der WHO und der EPA anerkannt. Von damit imprägnierten Textilien geht ein Repellent- und „Knock down“-Effekt aus.

EULAN SPA 01 ist laut Sicherheitsdatenblatt der Fa. Tanatex (Stand: 25.09.2008) flüssig, farblos bis gelblich und mit Wasser vollständig mischbar. Sein Dampfdruck erreicht bei 20 °C 23 hPa. Der pH-Wert liegt bei 5–7.

Der Wirkstoff wird bei einem pH-Wert von 10–12 mit Natronlauge innerhalb von 5–20 min bei 60 °C gespalten. Die biologische Eliminierbarkeit liegt bei < 10 %.

Nach Eipper (2011) liegt das Präparat in einer Mikroemulsion vor, da Permethrin kaum wasserlöslich ist.

Die Permethrin-Konzentration im Produkt ist mit etwa 10 % im Vergleich zu derjenigen in bekämpfend wirkenden Holzschutzmitteln mit 0,01–2,5 % sehr hoch.

Der Website der Fa. Präparationstechnik Timmermann ist zu entnehmen, dass EULAN SPA 01 sehr wirksam gegen Insektenfraß ist, mit Wasser oder 2-Propanol (Isopropanol) verdünnt werden kann und eine 1–3%ige Lösung einen ausreichenden Schutz bei Tierpräparaten bietet.

Schneider et al. (2008) führen an, dass für das Woolmark-Siegel als Gütesiegel eine insektizide Ausrüstung für Teppiche gefordert wird. Diesbezüglich empfiehlt das Internationale Wollsekretariat (IWS) nach Daunderer (1997b) eine Behandlung von Wollteppichen in einer Konzentration von 60 mg/kg bis 125 mg/kg Permethrin mit einem „anwendungstechnischen Sicherheitsfaktor“ von 2 und „prämiert“ derart „eulanisierte“ Wollteppiche mit dem Gütezeichen „Wollsiegelqualität“. Nach seinen Angaben wurden aber in der Praxis in Extremfällen Permethrin-Gehalte deutlich über 300 mg/kg gefunden. Wegen der vergleichsweise hohen Aufwandmenge stellt er die von den Firmen und vom Wollsekretariat postulierte „sachgerechte Anwendung“ infrage. Auch nach 100 Haushaltswaschen sollen mit EULAN SPA 01 behandelte Wollobjekte nach Angaben der Fa. Tanatex Chemicals B. V. noch eine Schutzwirkung aufweisen. Da Permethrin nicht chemisch an die Wollfaser gebunden wird, muss demzufolge seine physikalische Einlagerung und Bindung recht stabil sein. Verantwortlich dafür dürften vermutlich die permethrinhaltigen Emulsionspartikel sein, die eine dünne Schicht auf den behandelten Textilfasern bilden.

Angaben zur Toxikologie

EULAN SPA 01 ist als reizend (Xi) und umweltgefährlich (N) eingestuft, wobei hinsichtlich der Reizwirkung insbesondere die Augen und Haut betroffen sind. Das Produkt ist sehr giftig für Wasserorganismen.

Im Sicherheitsdatenblatt sind folgende gefährliche Inhaltsstoffe aufgelistet:

2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	47–52 %
Arylethylphenylpolyglycolether	17–22 %
Permethrin	9–11 %

Die akute orale Toxizität beträgt $LD_{50} > 2000$ mg/kg (Ratte). Für den Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) werden 100 mg/m³ angegeben.

Materialschädigung

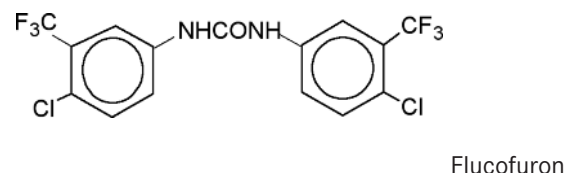
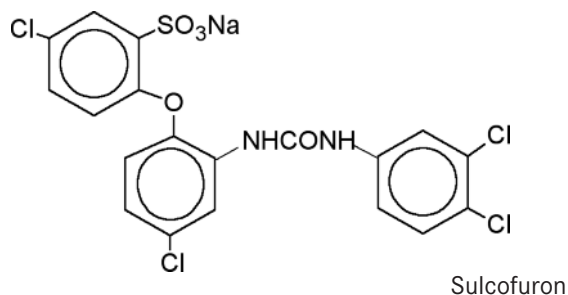
Siehe Permethrin.

2.7 Halogenierte Harnstoff-Derivate

Stoffcharakteristika

EULAN HFC und EULAN HFL der Fa. BAYER AG sowie Mitin FF (HC, Liquid) der Fa. Ciba-Geigy enthalten als Wirkstoff das Harnstoff-Derivat Sulcofuron bzw. sein Natrium-Salz. Die Substanz inhibiert die Enzyme der Zielorganismen, die notwendig sind, das in den Wollfasern enthaltene Keratin zu spalten. Zum Schutz von Wolle gegen Insektenfraß wird Mitin FF als Pulver mit 80 % Wirkstoffanteil, gelöst in Wasser, angewendet (Schneider et al. 2008). Der Wirkstoffgehalt beträgt 1 bis 1,5 % bezogen auf die Trockenmasse der Wolle.

Das Präparat wird leicht an Wolle und Haar gebunden (Timár-Balázszy u. Eastop 1998). Allerdings kann die salzartige Bindung zwischen Wirkstoff und Faser unter alkalischen Bedingungen aufbrechen.



Das im Mitin N und Mitin N liquid sowie im Kombinationspräparat Mitin LP (mit Chlorphenylid) der Fa. Ciba-Geigy (vgl. Tab. 1) enthaltene Flucofuron (Anteil: 7,6 %) besitzt eine ähnliche Wirkungsweise wie Sulcofuron. Flucofuron ähnelt in seiner chemischen Struktur dem Wirkstoff Flufenoxuron (Flurox), der als Häutungshemmer in Präparaten zur Bekämpfung holzerstörender Insekten eingesetzt wird.

Angaben zur Toxikologie

Laut Sicherheitsdatenblatt der Fa. Fluka (Stand 2010) ist Sulcofuron-Natrium Monohydrat als gesundheitsschädlich (Xn) und umweltgefährlich (N) eingestuft. Es wirkt schädigend beim Verschlucken und Einatmen. Die akute orale Toxizität beträgt LD_{50} 750 mg/kg (Ratte). Odegaard et al. (2005) führen als LD_{50} für Mitin FF 645 mg/kg an. Nach der EPA-Toxizitäts-Klassifikation ist das Präparat mindertoxisch. Beim Einsatz von Sulcofuron können Reizungen des Atemtraktes, der Haut und der Augen auftreten. Eine Krebs erzeugende Wirkung wird nicht vermutet. Die Verbindung ist toxisch für Wasserorganismen.

Nach Angaben in der Reregistration Eligibility Decision (RED) der EPA von 1996 weist Mitin FF eine niedrige bis moderate akute Säugetiertoxizität auf und verursacht keine subchronischen, mutagenen oder fortpflanzungshemmenden Effekte. Weiterhin ist das Präparat mäßig persistent (Odegaard et al. 2005).

Detaillierte Angaben zur Humantoxizität von Flucofuron fehlen bislang. Die Substanz ist jedoch sehr toxisch für Wasserorganismen.

Materialschädigung

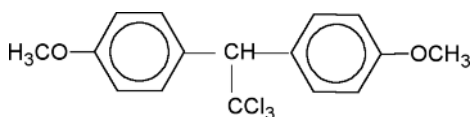
Durch das in den betreffenden Wollschutzmitteln enthaltene halogenhaltige Sulcofuron und Flucofuron dürfte im Falle einer Halogenabspaltung eine Schädigung des Fasermaterials ausgehen (Timár-Balázszy u. Eastop 1998). Nach Ballard (2004) verursacht Mitin FF bereits bei der Anwendung ein etwas schnelleres Vergilben der Wolle als es später im Laufe der Alterung im Licht stattfindet.

2.8 Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Stoffcharakteristika

Das DDR-Produkt WOGUMAN FN (vgl. Tab. 1), das zunächst vom VEB Farbenfabrik Wolfen (WOGUMAN-Zirkular, ca. 1965, Abb. 7), später vom VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld hergestellt wurde, stellt nach Spicale (1984) eine 25%ige Lösung des Wirkstoffes Methoxychlor (Dimethoxydiphenyltrichlorethan, DMDT) dar.

Es diente zur Mottenecht-Ausrüstung von wollenen und wollhaltigen Textilien, Haaren sowie Federn und sollte einen Fraß durch Teppich- und Pelzkäfer verhindern. Das Mittel ließ sich sowohl im Färbebad als auch zur Nachbehandlung einsetzen, wobei eine Konzentration von 2,0 bis 2,5 % bezogen auf das Gewicht des zu behandelnden Gutes im Bad vorgeschrieben war. Zum Schutz vor Käferfraß musste die Konzentration im Bad auf mindestens 2,5 bis 3,0 % erhöht werden. Spicale (1984) erreichte durch Anwendung des Präparates auf Säugetier- und Vogelbälge einen wirksamen Schutz gegen vorratsschädliche Käfer.



Methoxychlor

Angaben zur Toxikologie

Methoxychlor ist ein Struktur analogon des DDT und als gesundheitsschädlich (Xn) eingestuft. Das farblos kristalline Pulver mit einem Dampfdruck von $< 10^{-5}$ mbar (20 °C) zeigt aber eine deutlich schwächere insektizide Wirkung als DDT. Die persistente Substanz ist praktisch unlöslich in Wasser, aber emulgierbar und gut löslich in organischen Lösemitteln wie Chloroform und Xylol. Sie wird nicht im Fettgewebe akkumuliert und hat keine kanzerogenen Eigenschaften. Allerdings wird eine östrogenimitierende Wirkung bei Frauen vermutet. Nach Daunderer (1997a) beträgt die akute orale Toxizität LD_{50} 6000 mg/kg (Ratte). Grunewald et al. (ohne Jahr) und die GESTIS-Stoffdatenbank geben 5000 bis 5800 mg/kg bzw. 1860 mg/kg an. Bei hohen Methoxychlor-Konzentrationen kann es zu Störungen im Zentralnervensystem, Durchfall sowie Leber- und Nierenschäden kommen. Das Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) (2002) führt an, dass die bisher vorliegenden toxikologischen Daten für eine umfassende Bewertung nicht ausreichen.

Materialschädigung

Angaben hierzu ließen sich nicht ermitteln.



2.9 Kombinationspräparate

Bei EULAN-Asept soll es sich nach Lacasse und Baumann (2004) um ein Erzeugnis handeln, das sowohl als Mottenschutzmittel wie auch antimikrobiell wirkt. Es ist insbesondere dazu gedacht, eine Geruchsbildung durch Bakterien- und/oder Pilzbefall zu verhindern. Die im Präparat enthaltenen Wirkstoffe ließen sich nicht ermitteln. Bei damit behandelten Textilien besteht die Gefahr von Hautallergien. Weiterhin soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass zur Schimmel- und Bakterienfestausrüstung von Wolle auch Präparate auf der Basis von Dichlorophen [2,2'-Methylenbis(4-chlorphenol)], quarternären Ammoniumverbindungen, chlorierten Phenolen und deren Fettsäureestern sowie Organozinn-Verbindungen eingesetzt wurden (Schiecke 1987).

3 Hinweise zur analytischen Bestimmung von Wollschutzmitteln

Wollschutzmittel und ihre Wirkstoffe lassen sich sowohl über den im Raum verteilten Liegestaub als auch über direkt von der Oberfläche der Objekte abgesaugte Proben nachweisen. Hat die Analyse des Probenmaterials die Anwesenheit von Wollschutzmittel-Wirkstoffen ergeben, dann ist deren quantitative Bestimmung in den Textilobjekten zur Abschätzung des Gefährdungspotenzials für den Menschen notwendig. Dafür muss allerdings eine bestimmte Menge an Fasern entnommen werden. Raumluftuntersuchungen zur Ermittlung von in der Gasphase vorhandenen Wollschutzmitteln sind dagegen aufgrund der meist niedrigen Dampfdrücke der Wirkstoffe nur bedingt aussagekräftig.

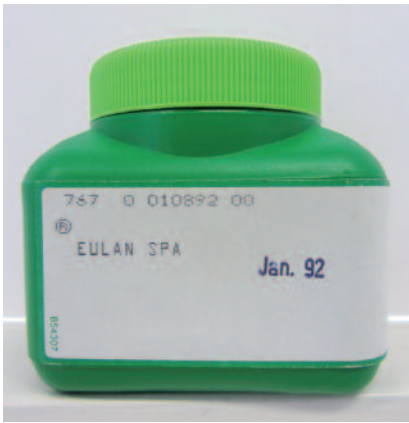
Von den EULAN-Präparaten auf Triphenylmethan-Basis lässt sich EULAN CN nach Hartley et al. (1952) durch Reaktion mit Kupfersulfat und Pyridin in einen chloroform-löslichen farbigen Komplex überführen und quantifizieren. Für den Nachweis von EULAN neu werden von Koch (1960) drei Nachweismethoden angegeben, wobei das von ihm beschriebene Ferri-chloridverfahren (veraltet für Fe (III)-chlorid) auch für eine kolorimetrische Quantifizierung geeignet ist.

Die zu den Triphenylphosphonium-Derivaten gehörenden EULANE NK und NKF extra sind nach Koch (1960) entweder durch eine Iodfärbung oder durch eine Bromwasserfällung qualitativ nachweisbar. Durch eine Modifizierung der Iod-Methode ist auch eine quantitative Bestimmung möglich. EULAN BLN, dessen Wirkstoff zu den aromatischen Sulfonamid-Derivaten gehört, wird aus dem Probematerial nach Lichtenstein et al. (2009) zunächst mit Dichlormethan oder Methyl-tert.butyl-ether 30 min im Ultraschallbad extrahiert und dann durch Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert.





7
Firmenschrift
zu WOGUMAN FN
(ca. 1965)



8
Kostenlose „Hochschullieferung“ von EULAN SPA durch die Fa. BAYER AG

Eine relativ aufwendige, fotometrische Bestimmung des Gehaltes von EULAN U 33 in einer Textilprobe beschreiben Himmelreich et al. (1975). Nach George (1985) lassen sich EULAN WA NEU, EULAN U 33 und Mitin FF durch Lösemittelextraktion einer Natriumhydroxid-Lösung der behandelten Wolle und anschließende UV-Spektrofotometrie bestimmen. Wesentlich eleganter ist jedoch die Extraktion der im EULAN WA NEU und EULAN U 33 vorliegenden PCSDs und PCADs mit Hexan im Ultraschallbad und anschließende gaschromatographische Analyse mit ECD/FID-Detektion (Obenland et al. 1998). Für die Bestimmung werden α -HCH (α -Hexachlorcyclohexan) als innerer Standard sowie EULAN WA NEU als Referenzsubstanz verwendet.

Das im EULAN SPA und EULAN SPA 01 enthaltene Permethrin kann nach Extraktion mit Toluol durch GC/MS-Analyse nachgewiesen werden (Tanatex Chemicals B.V. 2008). Weiterhin wird von Meierhenrich (1997) sehr detailliert die analytische Bestimmung von Pyrethroiden wie Cyfluthrin und Permethrin in Teppichfasern und anderen Matrices beschrieben. Das Harnstoff-Derivat Sulcofuron ist durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmbar (Hartley et al. 1952). Mit Mitin FF hoch conc. (HC) ausgerüstete Wolle färbt sich nach Koch (1960) grün-gelb, wenn sie mit einer stark alkalischen Auramin-Lösung behandelt wird.

Das DDR-Mottenschutzmittel WOGUMAN FN lässt sich nach vorheriger Soxhlet-Extraktion der Probe durch Papierchromatographie mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch (8:2) und

Besprühen mit einem Gemisch aus Silbernitratlösung und Ethanol/Phenoxyethanol (5:2) nachweisen (Himmelreich et al. 1975).

Der Stand der Analytik von Präparaten für die insektizide Ausrüstung von Textilien bis Ende der 1980er Jahre geht aus den Beiträgen von Wimbush (1988 u. 1990) hervor. In ihnen beschreibt er detailliert die vom Internationalen Wollsekretariat (IWS) anerkannten Methoden zur Bestimmung von EULAN WA NEU, EULAN BLS, Mitin FF hoch conc. (HC), Mitin LP und Molantin P sowie der pyrethroidhaltigen Präparate EULAN SP, Mitin AL und Perigen mit Hilfe chromatografischer Methoden (GC, HPLC).

4 Einige Schutzmaßnahmen beim Umgang mit „eulanisierten“ Textilien

Timár-Balázs u. Eastop (1998) vertreten die Auffassung, dass die Wirkstoffe aller Wollschutzmittel als potenziell Krebs auslösend zu betrachten sind, solange eine starke Bindung an die Fasern fehlt. Da von vielen Textilobjekten nicht bekannt ist, ob sie in der Vergangenheit mit derartigen Mitteln behandelt wurden, muss mit ihnen hinsichtlich einer möglichen Gesundheitsgefährdung mit entsprechender Vorsicht umgegangen werden. In jedem Fall empfiehlt sich vor umfangreichen Restaurierungsmaßnahmen, insbesondere an größeren Objekten, eine quantitative Biozid-Analyse auf der Basis der vom Objekt entnommenen Staub- und Faserpartikel zur Abschätzung der Gesundheitsgefährdung. Falls wegen fehlenden Referenzmaterials bestimmte Wirkstoffe nicht quantifizierbar sind, kann auch bereits ein semi-quantitativer Nachweis aufschlussreich sein. Die Analyse sollte nicht nur auf die Erfassung der Wirkstoffe von Wollschutzmitteln, sondern auch auf weitere Schädlingsbekämpfungsmittel wie Organochlor-Biozide (z. B. DDT, Lindan, Aldrin, Dieldrin, PCP), Organophosphor-Verbindungen (z. B. Parathion, Diazinon) und Schwermetall-Verbindungen (insbesondere As-, Hg- und Pb-Verbindungen) ausgerichtet sein.

Da die meisten Wirkstoffe der Wollschutzmittel Augen, Haut und Schleimhäute reizen, sind bei Restaurierungsarbeiten an kontaminierten Textilien Schutzbrille mit Seitenschutz, Mundschutz und Schutzhandschuhe aus Nitrilkautschuk dringend angeraten. Für den Umgang mit EULAN SPA 01 empfiehlt die Firma Tanatex Chemicals B. V. auch Schutzhandschuhe aus Polychloropren-CR.

Außerdem sollte insbesondere bei längerfristigen Arbeiten an größeren Textilobjekten Arbeitsschutzkleidung angelegt werden. Grundvoraussetzung für die Arbeiten ist eine gut funktionierende Absaugvorrichtung mit Aktivkohlefilter. Außerdem ist ständig für eine ausreichende Belüftung des Arbeitsraumes zu sorgen. Wird an einem kontaminierten Objekt längere Zeit nicht gearbeitet, so ist dieses zumindest mit Kunststoffolie abzudecken, um der Gefahr einer Sekundärkontamination zu begegnen. Ein Einschweißen des Objektes in Folie bietet jedoch mehr Sicherheit. PE-Folie ist vermutlich aufgrund des niedrigen Dampfdruckes der Biozide ausreichend. Gegenwärtig fehlen allerdings noch fundierte Untersuchungen zur Durchlässigkeit verschiedener Folien gegenüber den im Beitrag erwähnten Wirkstoffen bzw. deren Dämpfen, woraus sich Forschungsbedarf ergibt. Weitere detaillierte Angaben zum Umgang mit biozidbelasteten Textilien sind bei Weidner et al. (2012) zu finden.

5 Schlussfolgerungen

Die Bemühungen der chemischen Industrie am Anfang des 20. Jahrhunderts hinsichtlich eines nachhaltigen, vorbeugenden Schutzes von Wollprodukten gegenüber Motten und Käfern erscheinen bei der damaligen Denkweise von Herstellern und Käufern durchaus notwendig und sinnvoll. Priorität hatte eindeutig der Materialschutz. Die Präparate mit den darin enthaltenen Wirkstoffen sollten dauerwirksam sein und gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

Ob durch die Ausrüstung der Textilien mit Schutzmitteln die Gesundheit ihrer Nutzer und die Umwelt gefährdet werden oder ob an den behandelten Geweben langfristig Schäden auftreten, war damals vermutlich kaum Gegenstand der Überlegungen. Die Produzenten der Wollschutzmittel ahnten wahrscheinlich nicht einmal, dass solche Fragen von späteren Generationen aufgeworfen werden würden. Der Schriftsteller Peter Bamm schrieb zu diesem Aspekt: „Vorauszu-sehen, wohin praktische Anwendungen führen können, übersteigt die Fähigkeit menschlicher Einsicht“. Erst im ausgehenden 20. Jahrhundert erkannten Wissenschaftler, dass die eingesetzten Präparate keineswegs so unbedenklich waren wie von den Herstellern angegeben.

Aus dem vorliegenden Beitrag wird deutlich, dass noch enorme Lücken hinsichtlich wichtiger Stoffdaten für die einzelnen Wirkstoffe, ihrer toxikologischen Eigenschaften und ihres materialschädigenden Potenzials vorhanden sind. Teilweise fehlen auch noch geeignete Analysemethoden, um die in den Textilobjekten vorliegenden Wirkstoffe zu quantifizieren. Ohne deren exakte Bestimmung ist aber eine gesicherte Bewertung des Ist-Zustandes und die Entwicklung adäquater Reinigungs- und Dekontaminations-Verfahren unmöglich.

Für die Analyse der kontaminierten Textilien werden üblicherweise die reinen Präparate oder zumindest die entsprechenden Wirkstoffe als Referenzsubstanzen benötigt. Sie stehen aber heute oftmals nicht mehr zur Verfügung. Möglicherweise existieren aber in einzelnen Textilrestaurierungswerkstätten noch original etikettierte EULAN-Gebinde (Abb. 8), die für den Analytiker von großem Wert sind. Hilfreiche Hinweise zu den verwendeten Präparaten können auch Etiketten an den Textilien selbst sowie Restaurationsdokumentationen zur „Eulanisierung“ und Firmen-Merkblätter liefern.

Die toxikologischen Wirkungen der Wollschutzmittel sind bislang wenig erforscht. Bis wissenschaftlich gesicherte und allgemein anerkannte Daten vorliegen, sollten die Wollschutzmittel im Sinne der Gefahrstoffverordnung unter dem Aspekt der Vorsorge und des Minimierungsgebotes als potenziell gesundheitsgefährdende Stoffe betrachtet werden. Diese Ansicht wird durch die für einige Wollschutzmittel bekannten und teilweise sehr niedrigen LD₅₀-Werte gestützt. Außerdem kommt hinzu, dass manche Objekte gleich mehrfach mit verschiedenen Schädlingsbekämpfungsmitteln behandelt wurden, wodurch sich höchstwahrscheinlich die von ihnen ausgehende toxische Wirkung erhöht.

Die Untersuchungen zur Langzeit-Schadwirkung der Präparate auf das damit imprägnierte Material sind noch sehr rudimentär. Eindeutig durch die Mottenfest-Ausrüstung induzierte Schadbilder und daraus resultierende signifikante

Veränderungen chemischer und physiko-mechanischer Eigenschaften werden für historische Textilien kaum beschrieben. Der sichere Nachweis solcher Veränderungen dürfte auch ziemlich schwierig sein, weil ein Vergleich mit dem Zustand der Objekte vor der Behandlung nur noch in seltenen Fällen möglich ist. Zudem erfordern sowohl die chemische Analyse als auch die physiko-mechanischen Eigenschaftsprüfungen größere Mengen an Original-Probenmaterial, was aus konservatorischer Sicht kaum zu vertreten ist. Zum Problem der Materialschädigung ließe sich durch die Initiierung eines Forschungsvorhabens mehr Klarheit schaffen. Hierfür sind gesicherte Restbestände von Wollschutzmitteln sehr bedeutungsvoll, mit denen entsprechende Gewebe künstlich kontaminiert und dann beschleunigt gealtert werden, um die komplexen Fragestellungen zu beantworten.

Ist es aufgrund der Gesundheitsgefährdung und/oder Materialschädigung notwendig, die Wollschutzmittel vollständig oder partiell wieder zu entfernen, dann müssen geeignete Verfahren entwickelt werden. Da die meisten Wirkstoffe nur schwer flüchtig sind, kommen wahrscheinlich nur Auslaug- und Extraktionsverfahren infrage. Die Wahl des Lösemittels hängt dabei von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Wirkstoffe sowie von der Formulierung und Applikationsform der Präparate ab. Außerdem müssen entsprechende Anlagen konzipiert und gebaut werden. Wie Testversuche mit flüssigem und überkritischem Kohlendioxid ergaben, bieten sich auf diesem Wege reelle Chancen, zumindest einige der Wollschutzmittel partiell aus den behandelten Objekten wieder zu entfernen.

Die „eulanisierten“ Textilien sind ein Teilaspekt des umfassenden Themenkomplexes der Biozidbelastung von Kunst- und Kulturgut. Er sollte ebenfalls konsequent bearbeitet werden, um auch hier bald zu geeigneten Vorbeugungs- und Sanierungsmaßnahmen zu gelangen.

Danksagung

Frau Dr. Beate Wild, Museum Europäischer Kulturen (MEK) Berlin, gilt mein besonderer Dank für die Durchsicht des Manuskriptes, Bereitstellung von Fotos und vielen wertvollen Hinweisen. Weiterhin möchte ich Frau Erika Brand, Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg (SPSG), Frau Waltraud Berner, Textilrestauratorin i. R., und Frau Dr. Heidi Blöcher, Kunstgewerbemuseum (KGM) Berlin, sowie Frau Christiane Moslé und Frau Anna Beselin, Museum für Islamische Kunst (MIK) Berlin, für die tatkräftige Unterstützung bei der Suche nach Schriftstücken, Informationsblättern und Präparaten zu Eulanisierungen sehr herzlich danken. Ferner hat sich Frau Dr. Anna Schöнемann, Staatliche Akademie für Bildende Künste Stuttgart, mit den zahlreichen Angaben zur Chemie der Wollschutzmittel befasst und mit ihren Anmerkungen den Aufsatz bereichert.

Prof. Dr. Achim Unger
Fachhochschule Potsdam
FB Architektur & Städtebau
SG Restaurierung
Pappelallee 8–9
14469 Potsdam
aunger@t-online.de

Anhang

Tabelle 1: Übersicht zu Wollschutzmitteln

Nr	Präparat	Chemische Bezeichnung des Wirkstoffs *	Chemische Stoffgruppe	Jahr der Einführung	Bemerkungen	Literatur
1	MOTTENEULAN EULAN EULAN extra (EULAN F ?)	Aluminiumammoniumfluorid ($\text{AlF}_3 \cdot \text{NH}_4\text{F}$)	Fluorid (Doppelsalz)	1922 (1921 ?)	Ungenügend nass- u. waschecht	Stötter 1947, Herfs u. Stötter 1955
2	EULAN W EULAN W extra	Kaliumbifluorid, Kaliumhydrogendifluorid (KHF_2)	Fluorid (Salz)	ab 1923 (– 1927)	Nicht waschecht	Herfs u. Stötter 1955
3	EULAN RHF (EULAN RH)	Chlorcresotinsäure, 5-Chlor-3-methyl-salicylsäure, 5-Chlor-2-hydroxy-3-methyl - benzoesäure	Benzoesäure-Derivat	1926 / 1927 DRP 469094 1926	Nicht waschecht	Herfs u. Stötter 1955, Lacasse u. Baumann 2004
4	EULAN neu (EULAN C neu) EULAN N	Na-Salz der 2,2',4,4'-Tetrachlor- 1,1-dihydroxytriphenylmethan- 2''-sulfonsäure, 2',2''-Dihydroxy-3',3'',5',5''-tetra- chlortriphenylmethan-2-sulfonsäure, 2-Bis-(3,5-dichlor-2-chlorphenyl)- methyl-benzolsulfonsäure	Triphenylmethan- Derivat	1928 DRP 503256 1930	Eulan neu ist wasser- löslich u. waschecht	Herfs u. Stötter 1955, Koch 1960, Lehmann 1965, Lacasse u. Baumann 2004
5	EULAN CN (La- noc CN – I.C.I.) EULAN CN extra EULAN CNA EULAN CNA extra konz	Na-Salz der Pentachlor-dihydroxy- triphenylmethan-sulfonsäure bzw. Na-Salz der 2-[[bis(3,5-dichlor-2- hydroxyphenyl)methyl]-5-chlor- benzolsulfonsäure, 2,2',4,4'-Tetrachlor-1,1-dihydroxy- triphenyl-methan-4''-chlor-2''-sul- fonsäure	Triphenylmethan- Derivat	Mitte der 1930iger Jahre	Verbesserte Wasch- u. Walkechtheit, EULAN CNA ist wasserlöslich	Lindner 1954, Herfs u. Stötter 1955, Timár-Balázszy u. Eastop 1998, Lacasse u. Baumann 2004
6	EULAN FL EULAN FLE	Umsetzungsprodukte der Hydroxyl- gruppen von EULAN CNA	Triphenylmethan- Derivat	1952 DP 877 764 1951 1953	Gegenüber EULAN CNA weniger licht- empfindlich Sehr lichtbeständig	Herfs u. Stötter 1955, Lacasse u. Baumann 2004 Herfs u. Stötter 1955
7	EULAN NK EULAN NKF extra EULAN NKFW EULAN NKU	3,4-Dichlorbenzyltriphenyl-phos- phoniumchlorid, Triphenyl-3,4-di- chlorbenzylphosphonium-chlorid	Triphenylphosphoni- um-Derivat o. Triphe- nylphosphan-Derivat	1930 (I. G. Farben) DRP 506987 1930	Schutz für Wollfertig- erzeugnisse	Herfs u. Stötter 1955, Lehmann 1965, Lacasse u. Baumann 2004
8	EULAN BL	Methansulfon-3,4-dichloranilid, Methylsulfonsäure-3,4-dichloranilid	Aromatisches Sulfonamid-Derivat	1934	Anwendung in org. Lösemitteln; ungenü- gende Flüchtigkeit des Lösevermittlers	Schaeffer 1949, Herfs u. Stötter 1955
9	EULAN BLN	Chlormethansulfon-2,4,5-trichlor- anilid, Chlormethylsulfonsäure- 2,4,5-trichloranilid	Aromatisches Sulfonamid-Derivat	1950 / 1951 DRP 869137 1944	Anwendung in org. Lösemitteln; hohe Wirksamkeit bei gerin- ger Konzentration	Herfs u. Stötter 1955, Lehmann 1965, Lacasse u. Baumann 2004, Lichtenstein et al. 2009
10	EULAN WA EULAN WA extra konz.	Natriumsalz des Chlormethansul- fon-2,4,5-trichloranilids, Natrium- salz des Chlormethylsulfonsäure- 2,4,5-trichloranilids	Aromatisches Sulfonamid-Derivat	Ende 1952 1950	Wasserlöslich, für wässrige Nachbehand- lungen geeignet	Herfs u. Stötter 1955, Lehmann 1964a

Tabelle 1: Übersicht zu Wollschutzmitteln (Fortsetzung)

Nr	Präparat	Chemische Bezeichnung des Wirkstoffs *	Chemische Stoffgruppe	Jahr der Einführung	Bemerkungen	Literatur
11	EULAN WA NEU EULAN U 33 EULAN BLS; (von anderen Herstellern: Edolan-U, Mitex U 33, Mottine E liquid, Molantin P)	Polychlor-2-(chlormethylsulfonamid)-diphenylether (PCSD, Chlorphenylid) und Polychlor-2-aminodiphenylether (PCAD) EULAN U 33: Na-1,4',5'-trichlor-2'-(2,4,5-trichlorphenoxy)-methansulfon-anilid (Lacasse u. Baumann 2004)	Aromatisches Sulfonamid-Derivat Chlorierter Aminodiphenylether	1953 (Präparate 1988 zurückgezogen) DP 890883 1953	EULAN U 33: lösl. in Wasser; EULAN BLS: lösl. in Testbenzin, Tetrachlormethan, Tri- u. Tetrachlorethan; nur Mottenschutz; Anwendung in der Chemischreinigung	Lehmann 1963 u. 1967, Neumüller 1973, ARGUK Info-Reihe 9/98, Obenland et al. 1998, Lacasse u. Baumann 2004
12	EULAN SP	Cyfluthrin, (<i>RS</i>)- α -Cyano-4-fluor-3-phenoxybenzyl-(1 <i>RS</i>)- <i>cis,trans</i> -3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat	Synth. Pyrethroid	1982 (1988 zurückgezogen)	Reizerscheinungen (Haut, Augen) bei der Verarbeitung	Lacasse u. Baumann 2004
13	EULAN SPN EULAN WP	Permethrin, 3-Phenoxybenzyl-(1 <i>RS</i>)- <i>cis,trans</i> -3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-1-carboxylat	Synth. Pyrethroid	1983		Simpson u. Crawshaw 2002
14	EULAN ETS EULAN SPA EULAN SPA 01 (Tanatex Chemicals B.V.), EULAN WBP-01	Permethrin	Synth. Pyrethroid	ca. 1989 für EULAN SPA u. EULAN ETS (EULAN ETS bis 2001 im Handel)	EULAN SPA in Mikroemulsion, bei Kaltwäsche keine optimale Fixierung; EULAN ETS in Makroemulsion	BAYER 1990, Meierhenrich 1997, Eipper 2011
15	EULAN HFC (pulvrig) EULAN HFL (flüssig)	Sulcofuron-Natrium, Na-Salz der 5-chlor-2-[4-chlor-2-[3-(3,4-dichlorphenyl)ureido]phenoxy]benzolsulfonsäure, Na-Salz des 3,4-Dichlor-2-(2-sulfonat-4-chlorphenoxy)-5-chlor-carbanilids, Natrium-5-chlor-2-[4-chlor-2-[[(3,4-dichlorphenyl)amino]-carbonyl]-amino]phenoxy]-benzolsulfonat	Hochhalogeniertes Harnstoff-Derivat	1994–2001	Emulgatorfrei	Eipper 2011
16	Mitin FF Mitin FF hoch conc. (HC) Mitin FF Liquid Mitin FFW	Sulcofuron-Natrium *), Na-5-chlor-2-(4-chlor-2-[(3,4-dichlorphenyl)ureido]phenoxy)-benzolsulfonat *) Koch (1960) gibt Trimethyl-ammonium-laurophenon-methylphosphat als Wirkstoff an, was vermutlich falsch ist	Hochhalogeniertes Harnstoff-Derivat	Schweiz. Pat. 215328,1938 Schweiz. Pat. 220682,1940 U.S. Pat. 1948	Anwendung in wässriger Lösung; für Uniformen geeignet; nicht anwendbar bei Wolle/ Nylon-Mischgeweben; nicht wirksam gegen die Samenmotte (<i>Hofmannophila pseudospretella</i>)	Lindner 1954, Shaw u. Allanach 1989, Claßen 2003, Lacasse u. Baumann 2004, Schneider et al. 2008
17	Mitin BC	Permethrin und 4-Hydroxy-3,4-pyrazolopyrimidin (HHP)	Synth. Pyrethroid u. Hexahydro-pyrimidin-Derivat	1982	Wirksam gegen Käfer	Lacasse u. Baumann 2004
18	Mitin AL Mitin AL 01	Permethrin und 4-Hydroxy-3,4-pyrazolopyrimidin (HHP)	Synth. Pyrethroid u. Hexahydro-pyrimidin-Derivat	1983	Gute Schutzwirkung gegen wollschädigende Käfer	Simpson u. Crawshaw 2002

Tabelle 1: Übersicht zu Wollschutzmitteln (Fortsetzung)

Nr	Präparat	Chemische Bezeichnung des Wirkstoffs *	Chemische Stoffgruppe	Jahr der Einführung	Bemerkungen	Literatur
19	Mitin LP	Mischung aus Chlorphenylid (siehe Nr. 11) und Flucufuron (1,3-bis(4-chlor- α,α,α -trifluor- <i>m</i> -tolyl)harnstoff), N,N'-bis[4-chlor-3-(trifluormethyl)phenyl]harnstoff	Aromatisches Sulfonamid-Derivat u. hochhalogeniertes Harnstoff-Derivat	? (bis 1988)	Anwendbar bei Wolle/ Nylon-Mischgeweben; unwirksam gegen die Samenmotte	Shaw u. Allanach 1989, Claßen 2003
20	Mitin N Mitin N liquid	Flucufuron	Hochhalogeniertes Harnstoff-Derivat	1989 wieder eingeführt	Unwirksam gegen die Samenmotte	Shaw u. Allanach 1989
21	Mottex N320 (Impocolor Chemiegesellschaft mbH Eningen)	Permethrin	Synth. Pyrethroid	?	Zusatz bei der Wollwäsche	Schneider et al. 2008
22	WOGUMAN FN u. C (Farbenfabrik Wolfen, DDR)	Methoxychlor, DMDT, Dimethoxydiphenyltrichlorethan, 2,2-bis(p-methoxyphenyl)-1,1,1-trichlorethan, 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan	Chlorierter Kohlenwasserstoff	Vermutl. 1965 eingeführt	WOGUMAN FN für wässrige Systeme, WOGUMAN C für Lösemittelapplikation	Spicale 1984

*) Angaben nach alten u. neuen Nomenklaturen

Literatur

- Aehlig K 2010, Aktueller Stand und Probleme bei der Bewertung der Kontaminationen mit den Holzschutzmittelwirkstoffen PCP, DDT und Lindan sowie neue Möglichkeiten der Minimierung des Emissionspotentials. In: Mankel W (Hrsg.), Forum EIPOS, Bd. 23 „Schutz des Holzes IV“, Renningen, 75–92
- Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute e.V. (AGÖF) 2005, AGÖF-Orientierungswerte für Inhaltsstoffe von Raumluft und Hausstaub. Fassung: 30.03.2005, Springe-Eldagsen
- ARGUK Umweltlabor GmbH 1998, EULAN WA NEU und EULAN U 33 im Innenraum. Info-Reihe: Schadstoffe im Innenraum, 9/98
- Ballard M 2004, Mothproofing. ConsDistList, 23.12.2004
- Bamm P 1967, Der Weg ins Unbekannte. Ex ovo – Essays über die Medizin. Werke. Zürich, S. 775
- BAYER, Geschäftsbereich Farben 1990, DIN-Sicherheitsdatenblatt 137743/02, Ausgabedatum: 14. März 1990
- Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) (Hrsg.) 2002, DDT-, Lindan-, Methoxychlor- und Simazin-Rückstände in Futtermitteln. Stellungnahme des BgVV v. 06. Juni 2002
- Claßen E 2003, Wollprodukte im Wohnbereich – Untersuchungen zur Abschätzung des allergenen Potentials. Diss., Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
- Daunderer M 1996, Klinische Toxikologie. 110. Erg.-Lfg. 10/96, III-12.3, Cyfluthrin
- Daunderer M 1997a, Klinische Toxikologie. 115. Erg.-Lfg. 3/97, III-12.3, Methoxychlor
- Daunderer M 1997b, Klinische Toxikologie. 116. Erg.-Lfg. 4/97, III-12.3, Permethrin
- Duden online März 2012, EULAN. <http://www.duden.de/rechtschreibung/Eulan>
- Eipper P-B 2011, Tipps vom Restaurator. Wollfilz schützt Gemälderand. Der Kunsthandel
- George M M 1985, Determination of the mothproofing agents Eulan WA New, Eulan U33 and Mitin High Conc on wool and wool blends using U.v. spectrometry. Journal of the Society of Dyers and Colourists 101(9), 288–291

- GESTIS-Stoffdatenbank 2012, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) Sankt Augustin
- Grunewald A, Kramer W, Wildgrube W, Bech R, Floß A, Edelmann G ohne Jahr, Hinweise für den Umgang mit chemischen Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PSM) und Mitteln zur Steuerung biologischer Prozesse (MBP) der DDR-Produktion und Richtlinien für die Erste-Hilfe-Leistung bei Vergiftungen durch unsachgemäße Anwendung. VEB Kombinat Agrochemie Piesteritz Erzeugnisgruppenleitung PSM (Hrsg.), 3. Aufl., überarb., Halle, vermutl. 1983/84
- Hartley RS, Elsworth FF, Midgley PG, Barritt J 1952, Quantitative estimation of Eulan CN, Mitin FF, and Lanoc GN in wool. Journal of the Society of Dyers and Colourists 68(5), 171–175
- Herfs A, Stötter H 1955, Wollschädlinge und ihre moderne Bekämpfung. Publikation der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen
- Himmelreich W, Otto F, Pospischil E (1975), Prüfmethode für die Labors der Textilindustrie. 3. überarb. u. erw. Aufl., Leipzig, 174–178
- Klencke I, Meierhenrich M, Ruhnau M, Stolz P 1995, Pyrethroide Pestizide in Innenräumen. Verein für Umwelt- und Arbeitsschutz e.V. u. Bremer Umwelt Institut e.V. (Hrsg.), Bremen
- Koch P A 1960, Rezeptbuch für Faserstoff-Laboratorien. Berlin Göttingen Heidelberg, 203–207
- Köhler M, Kroß J, Pott F, Stolz P 1995, Gift im Holz. Bremer Umweltinstitut e.V. (Hrsg.), Bremen
- Lacasse K, Baumann W 2004, Textile chemicals: Environmental Data and Facts. Berlin Heidelberg
- Lehmann D 1961, Allgemeines über Gewebe und deren Konservierung unter besonderer Berücksichtigung der Mottenschutzbehandlung. Der Präparator 7(2), 195–203; 7(3), 277
- Lehmann D 1964a, Dauer-Mottenschutz durch EULAN-Anwendung. Heimtex, Heft 2, Beitrag mit 8 Seiten
- Lehmann D 1964b, Conservation of textiles at the West Berlin State Museums. Studies in Conservation no. 9, 9–22
- Lehmann D 1965, Mottenschutzbehandlung textiler und zoologischer Museumsobjekte. Der Präparator 11(2), 187–230
- Lehmann D 1967, Die Erhaltung von historischen Textilien. Melland Textilberichte 48(11), 1298–1302

- Lichtenstein N, Bernards M, Quellmalz K, Jäkel E 2009, „Eulan BLN“ (Mittel gegen Mottenfraß) in Staub- und Textilproben aus einem Museum. *Gefahrstoffe – Reinhaltung Luft* 69 (1/2), 21–23
- Lindner K 1954, *Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe*. Stuttgart
- Lingk W 2010, Gesundheitliche Stellungnahme im Rahmen des Forschungsprojektes „Mazeration historischer Dachkonstruktionen Erhebung und Klassifizierung des Schadensumfangs in Sachsen-Anhalt. Entwicklung und Erprobung eines Schnellverfahrens (MATE)
- Meierhenrich U 1997, Nachweis und Toxikologie pyrethroider Verbindungen Untersuchungen für die Matrices Teppichfaser, Hausstaub, Raumluft sowie Urin. Reihe Umweltwissenschaften Band 1, Bremer Umweltinstitut (Hrsg.), Bremen
- Neumüller O-A 1973, *Römpps Chemie-Lexikon*, völlig Neubearb. u. erweitert. 7. Aufl., Stuttgart, 1058
- Obenland H, Maraun W, Kerber TH, Pfeil S, Angles-Angel J 1998, Eulan WA neu/Eulan U 33: Wirkstoffe und Vorkommen in Hausstäuben. *Zeitung für Umweltmedizin* 6(1), 24–29
- Odegaard N, Sandongei A 2005, *Old Poisons, new Problems*. Walnut Creek, CA, USA
- Perkow W, Ploss H 1999, *Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*. 3. Aufl., Berlin
- Roda Roda 1906, Antipellin, das beste Mottenpulver. *Simplicissimus* 11(19), 394
- Schaeffer A 1949, *Handbuch der Färberei*. Bd. 1, Stuttgart, 177–178
- Schiecke H E 1987, *Wolle als textiler Rohstoff*. 2. erw. u. ergänzte Aufl., Berlin, 272–273
- Schneider K, Oltmanns J, Gartiser St 2008, Arbeitsplatzbelastungen bei der Verwendung von bioziden Produkten. Teil 3: Expositionsszenarien und Arbeitsschutzmaßnahmen bei der Anwendung von Molluskiziden, Insektiziden, Repellentien, Lockmittel. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin Dortmund (Hrsg.), Forschung Projekt F 1922, Dortmund/Berlin/Dresden 2008
- Shaw T, Allanach D 1989, *Mothproofing and the environment*. International Wool Secretariat (IWS) Development Centre Monograph, Ilkley, West Yorkshire UK
- Simpson WS, Crawshaw GH (eds.) 2002, *Wool: science and technology*. Boca Raton, USA
- Spicale H 1984, Vergiftung zoologischer Präparate ohne Arsen. *Neue Museumskunde* 27(3), 183–184
- Stötter H 1947: Moderne Mottenmittel. Entwicklungsgeschichte des „Eulan“. *Angew. Chem.* 59(5/6), 145–150
- Tanatex Chemicals B. V. 2008, Sicherheitsdatenblatt EULAN SPA 01, Stand: 25. 09. 2008
- Tello H, Unger A, Gockel F, Jelen E 2005, Decontamination of ethnological objects with supercritical carbon dioxide. 14th Triennial ICOM-CC Meeting, The Hague, 12–16 September 2005, Preprints Vol. I, 110–119
- Timár-Balázs Á, Eastop D 1998, *Chemical principles of textile conservation*. Oxford/Boston u.a.
- Troxler M 1999, Beiträge zur Insektenschutzrüstung von Fellen. *Der Präparator* 45(2), 49–58
- Von Symanski H 1965, Über 10 Fälle von „AWA-Eulan“-Vergiftungen (Chlormethansulfosäure-trichloranilid). *Int. Archiv für Gewerbesch-pathologie und Gewerbehygiene* 21, 172–192
- Weidner A G, Handelsmann H, Zimmermann I 2012, Arsen in Spitzenhäubchen. *Restauro* 118(2), 44–52
- Wimbush JM 1988, The chemical analysis of insect-resist agents on wool. Part 1 – traditional agents. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 104(1), 37–40
- Wimbush JM 1990, The chemical analysis of insect-resist agents on wool. Part 2 – pyrethroids. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 106(7/8), 241–244
- WOGUMAN FN ohne Jahr, Zirkular des VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen, vermutl. 1965

Abbildungsnachweis

- Abb. 1, 2 Ute Franz-Scarciglia, 2012
- Abb. 3, 5: Beate Wild, 2012
- Abb. 4: Andrea Renner, 2012
- Abb. 6: Anna Beselin, 2012
- Abb. 7: Achim Unger, 2012
- Abb. 8: Anna Beselin, 2012