

## Luftballons / Nitrosamine und Nitrosierbare Stoffe, Warnhinweise

Anzahl untersuchte Proben: 21      beanstandet: 7 (33%)  
(48 Einzelfarben)

Beanstandungsgründe:      Nitrosamine (5), Nitrosierbare Stoffe (1), Warnhinweise (3)

### Ausgangslage und Untersuchungsziele

Bei der Herstellung von Luftballons auf Kautschukbasis können aus den dabei verwendeten Vulkanisationsbeschleunigern (Dithiocarbamate und Thiurame) sekundäre Alkylamine (nitrosierbare Stoffe) freigesetzt werden, welche mit Nitriten zu Alkylnitrosaminen weiterreagieren können. Je nach verwendetem Derivat werden hierbei verschiedene Alkylamine und Alkylnitrosamine gebildet. Die meisten der gebildeten Alkylnitrosamine können das Erbgut schädigen und im Tierversuch bereits in tiefen Konzentrationen Krebs auslösen. Die Exposition des Verbrauchers sollte deshalb soweit wie möglich minimiert werden. Bedeutende Quellen für die Aufnahme von N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Aminen sind neben dem Passivrauchen vor allem Lebensmittel. Auch in anderen Gebrauchsgegenständen wie Schnullern und Saugern aus Gummi, Präservativen oder Kosmetika können solche Stoffe in geringen Mengen enthalten sein. Das Kantonale Laboratorium Basel-Stadt hat ferner Nitrosamine auch erstmalig in [Fingerfarben](#) und [Tätowiertinten](#) nachgewiesen.

Die ersten Untersuchungen zur Freisetzung von N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Aminen aus Luftballons wurden von deutschen und niederländischen Behörden durchgeführt.

In der Schweiz hat das Kantonale Laboratorium Basel-Stadt 2009 zum ersten Mal diesbezügliche Untersuchungen durchgeführt. Dabei musste der Verkauf von fünf der 19 Produkte wegen überhöhten Gehalten an Nitrosaminen oder nitrosierbaren Stoffen verboten werden. Drei der fünf Produkte enthielten Nitrosodiethanolamin (NDELA). Bis zu diesem Zeitpunkt war nicht bekannt, dass NDELA auch in Luftballonen als Verunreinigung auftritt.

### Gesetzliche Grundlagen

Für die erwähnten Untersuchungsparameter existieren noch keine verbindlichen Grenzwerte. Für Nitrosamine und nitrosierbare Stoffe wurden in der neuen [Spielzeugrichtlinie](#) der Europäischen Union (Veröffentlichung am 30.6.09) Grenzwerte festgelegt. Sie beruhen auf toxikologischen Abschätzungen des deutschen [Bundesamtes für Risikoabschätzung](#) (BfR) sowie des [Scientific Committees on Consumer Products](#) (SCCP).

Die Grenzwerte betragen 50 µg/kg für die Summe freier N-Nitrosamine und 1000 µg/kg für die Summe N-Nitrosierbarer Stoffe.

Für die Schweiz ist mit einer Umsetzung der Regelung im Jahr 2011 mit einer zweijährigen Übergangsfrist zu rechnen. Trotz Fehlens von Grenzwerten gilt bereits heute der allgemeine Grundsatz, dass Spielzeug die Gesundheit nicht gefährden darf.

Weiterhin gelten für Luftballone konkrete Warnhinweise, welche in der EN-Norm 71/1 festgelegt sind.

Parameter	Beurteilung
Nitrosamine, aromatische Amine, Mercaptobenzothiazol, Antioxidantien	Lebensmittel- und Gebrauchsgegenständeverordnung (LGV), Art. 43, Abs. 2: Spielzeug darf bei bestimmungsgemässer oder voraussehbarer Verwendung und unter Berücksichtigung des üblichen Verhaltens von Kindern die Sicherheit und die Gesundheit der Benutzerinnen und Benutzer sowie Dritter nicht gefährden. Verordnung über die Sicherheit von Spielzeug (VSS), Art. 3, Anhang 2, II.3.f Spielzeug darf keine gefährlichen Stoffe im Sinne von Artikel 2, Absatz 2 der Richtlinie 67/548/EWG resp. Art. 3 der Richtlinie 1999/45/EG in Mengen enthalten, die für Kinder bei Gebrauch des Spielzeugs gesundheitlich nicht unbedenklich sind.
Warnhinweise	Verordnung über die Sicherheit von Spielzeug (VSS), Art. 3: Spielzeug muss die wesentlichen Etikettierungsvorschriften nach Anhang 3 erfüllen. VSS, Anhang 3, II, 1c: Sämtliche Gefahrenhinweise und Gebrauchsanweisungen müssen in den drei Amtssprachen abgefasst sein.

VSS, Artikel 4: Die in Anhang 4 aufgeführten technischen Normen sind geeignet, die wesentlichen Sicherheitsanforderungen zu konkretisieren.  
 VSS, Anhang 4: Technische Normen für die Sicherheit von Spielzeug:  
 EN 71-1:2005 +A8:2009 Sicherheit von Spielzeug – Teil 1: Mechanische und physikalische Eigenschaften.

### Probenbeschreibung

In Billigläden, Spielwarenläden, Kaufhäusern und bei einem Ballon-Grossisten wurden insgesamt 21 Luftballon-Proben erhoben.

Herkunft	Anzahl Proben
Mexiko	7
USA	5
Deutschland	3
Brasilien	1
China	1
Italien	1
unbekannt	3
<b>Total</b>	<b>21</b>

### Prüfverfahren

Analysiert wurde die Abgabe der Stoffe aus den Ballonen in Speichelsimulans-Lösungen.

Die Migration erfolgte dabei für alle Analyten angepasst an die EN 12868 (Artikel für Säuglinge und Kleinkinder - Verfahren zur Bestimmung der Abgabe von N-Nitrosaminen und N-nitrosierbaren Stoffen aus Flaschen und Beruhigungssaugern aus Elastomeren oder Gummi). Dabei wurden die folgenden Anpassungen vorgenommen:

- Die Proben wurden vor der Analyse zerschnitten.
- Die Proben wurden nicht vorgekocht, da Ballone im Gegensatz zu Saugern und Schnullern nicht derart vorbehandelt werden.
- Die Proben blieben nur während 1h (statt 24h) in Kontakt mit dem Prüfmedium.

Die Migrationslösungen wurden auf die folgenden Stoffgruppen untersucht:

- Zum Screening auf neun kanzerogene N-Nitrosamine wurde eine LC/MS/MS-Methode eingesetzt. Die Analyse der Migrationslösungen erfolgte ohne weitere Probenvorbereitung.
- Zur Bestätigung wurden weitere LC/MS/MS-Methoden mit geänderten chromatographischen Eigenschaften eingesetzt.
- Die Identität von NDELA wurde zusätzlich durch Analyse gemäss ISO 10130 bestätigt. Dabei wird NDELA nach der Trennung in-line photolytisch gespalten. Das entstandene Nitrit wird mittels Griess-Reagens zu einem Farbstoff umgesetzt welcher anschliessend mit einem UV/VIS-Detektor nachgewiesen wird.

### Ergebnisse

- Mit einer Ausnahme fanden sich in allen Migrations-Lösungen der Luftballon-Proben N-Nitrosamine (Bestimmungsgrenze, umgerechnet auf die Ballone 5 µg/kg). Nachgewiesen wurden dabei wie letztes Jahr die Stoffe N-Nitrosodimethylamin (NDMA), N-Nitrosodiethylamin (NDEA), N-Nitrosodibutylamin (NDBA) und N-Nitrosodiethanolamin (NDELA). Allerdings in den meisten Fällen unterhalb 50 µg/kg. Fünf Proben wiesen allerdings NDELA-Gehalte zwischen 200 und 1400 µg/kg auf (Abb. 1). Während NDMA, NDEA und NDBA häufig in Luftballons nachgewiesen werden, wurde ausserhalb Basels bisher nicht über einen Nachweis von NDELA berichtet. Den Grund für die Verunreinigung mit NDELA kennen wir weiterhin nicht. Wir gehen aber davon aus, dass NDELA im Gegensatz zu den anderen Nitrosaminen nicht als Abbauprodukt von Vulkanisationsbeschleunigern entsteht, sondern wie in Kosmetika,



