



Gesundheitsdepartement des Kantons Basel-Stadt

Bereich Gesundheitsschutz

Kantonales Labor

Autor: Dr. Urs Hauri

Luftballons / N-Nitrosamine

Gemeinsame Kampagne der Kantone Aargau und Basel-Stadt (Schwerpunktlabor)

Anzahl untersuchte Proben: 16

beanstandet: 2 (13%)

Beanstandungsgründe:

Freie Nitrosamine (1), Nitrosierbare Stoffe (1)

Ausgangslage

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 Rauchen 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 Luftballons untersucht. Dabei musste der Verkauf von fünf der 19 Produkte (26%) 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. Die Ergebnisse wurden im Jahr 2010 (Verkaufsverbote: 5 von 21 (24%)) bestätigt, wobei die Herkunft von NDELA weiterhin unbekannt war. Ein Umstand, welcher die betroffenen Hersteller vor grosse Probleme stellte. Nachdem der Industrie Zeit für Anpassungen der Produktionsprozesse eingeräumt worden war, sollte im Jahr 2013 der Erfolg der getroffenen Massnahmen überprüft werden. Gleichzeitig lagen die Auswirkungen der neuen Norm EN 71/12 im Augenmerk unserer Untersuchungen.

Gesetzliche Grundlagen

Seit Juli 2013 gilt für Spielzeug für Kinder unter 36 Monaten oder für Spielzeug, das in den Mund genommen werden soll, ein Grenzwert für Nitrosamine von 0.05 mg/kg und für nitrosierbare Stoffe von 1 mg/kg. Die jetzt festgesetzten Grenzwerte stimmen mit den bisher auf Grund von Abschätzungen des deutschen Bundesamtes für Risikoabschätzung (BfR) sowie des Scientific Committees on Consumer Products (SCCP) zur Beurteilung herbeigezogenen Werten überein. Gleichzeitig mit dieser Gesetzesänderung, welche de facto keine Änderung der Vollzugspraxis bedeutet, wurde auch eine neue verbindliche Norm zur Bestimmung der Nitrosamine eingeführt (EN 71/12; siehe auch unter Prüfverfahren). Das Kantonale Laboratorium Basel-Stadt hat bei der Erarbeitung dieser neuen europäischen Norm mitgearbeitet.

Spielzeug, das den neuen Anforderungen nicht genügt, durfte noch bis zum 20.7.2013 nach altem Recht hergestellt und eingeführt werden. Alte Bestände hingegen dürfen noch bis zur Erschöpfung abverkauft werden.

Parameter	Beurteilung
Nitrosamine	Verordnung über die Sicherheit von Spielzeug (VSS), Anhang 2, Ziffer 3, Absatz 7
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 19 Luftballon-Proben erhoben. Die Probenahme fand vor in Kraft treten der neuen gesetzlichen Bestimmungen statt.

Herkunft	Anzahl
Unbekannt	5
Italien	3
Mexiko	2
Polen	2
Belgien	1
China	1
Deutschland	1
Kanada	1
Kolumbien	1
Spanien	1
Europa	1
Total	19

Prüfverfahren

Analysiert wurde die Abgabe der Stoffe aus den Ballonen in Speichelsimulans-Lösungen. Die Bestimmungen erfolgten sowohl nach der seit Juli 2013 verbindlichen Norm 71/12 als auch nach dem alten, zum Zeitpunkt der Probenahme gültigen Verfahren. Die Verfahren unterscheiden sich in wenigen Punkten, was allerdings nach unseren Vergleichsmessungen je nach Probe einen grossen Einfluss auf die Resultate haben kann.

Unterschiede zwischen der neuen Norm EN 71/12 und bisher verwendetem Verfahren

Analysenschritt	Bisher	Neu (EN 71/12)	Begründung
Vorbereitung der Proben	Zerschneidung der Proben in kleine Teile	Halbierung der Proben	Weniger Schnittflächen
Migration	Verhältnis von Migrationslösung zu Probe = 4/1	Verhältnis von Migrationslösung zu Probe = 10/1	Bessere Benetzung der Proben
Nitrosierung	30 Minuten bei Raumtemperatur	30 Minuten bei 40°C	Fixierung der Temperatur und Anhebung auf Bedingungen, welche der Körpertemperatur gleichen.

Zum Screening auf 13 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 Änderung der Analysenbedingungen hatte je nach Probe enorme Auswirkungen auf die Analysenwerte.

Ergebnisse

Resultate der Kampagne

- Erfreulicherweise hat die Industrie ihre Hausaufgaben bezüglich der Verunreinigungen mit NDELA gemacht. Keine Luftballon-Probe wies mehr als 50 µg/kg NDELA auf während es im Jahr 2010 noch 5 von 21 Proben waren.
- Der Verkauf von zwei Produkten musste verboten werden. Die Beurteilung erfolgte noch auf Basis der alten Methode EN 12868, angepasst an Luftballons:
 - Ein Produkt enthielt in der Summe 590 µg/kg freie Nitrosamine (424 µg/kg Nitrosodimethylamin (NDMA); 146 µg/kg Nitrosodibenzylamin (NDBzA), 12 µg/kg Nitrosodiethylamin (NDEA) und 8 µg/kg NDELA)
 - Ein zweites Produkt enthielt nach Nitrosierung 2085 µg/kg Nitrosodibutylamin (NDBA).
- Eine Beurteilung nach der neuen Norm EN 71/12 hätte zu zusätzlichen vier Verkaufsverboten geführt. Die Hersteller wurden auf diesen Umstand hingewiesen. Es ist immerhin erfreulich, dass doch 11 der getesteten Produkte die Grenzwerte auch bei Analyse nach der strengeren neuen Norm erfüllen. Das bedeutet, dass die Produktion sauberer Produkte möglich ist. Zu den unterschiedlichen Resultaten der beiden Methoden, verweisen wir auf den nächsten Abschnitt.
- Erfreut wurde zur Kenntnis genommen, dass dieses Jahr die vorgeschriebenen Warnhinweise auf allen untersuchten Produkten vorhanden waren.

Vergleich der alten Methode mit der neuen Norm EN 71/12

Die Unterschiede zwischen den beiden Messmethoden waren je nach Substanz und Probe sehr gross (siehe Tabellen), wobei mit einer Ausnahme alle Messwerte mit der neuen Norm höher lagen. Die grössten Unterschiede (bis zu Faktor 7) sind für NDMA nach Nitrosierung beobachtet worden.

Gründe für die höheren Messwerte mit der neuen Norm sind das grössere Volumen zu Probe-Verhältnis, was bei schlecht wasserlöslichen Stoffen zu erhöhten Messwerten führen dürfte. Insgesamt wird mit der neuen Methode aber auch die Benetzbarkeit der Luftballone verbessert, da die ursprüngliche Flüssigkeitsmenge kaum ausgereicht hat, um die Proben mit Flüssigkeit zu bedecken. Der grösste Unterschied zwischen den beiden Methoden liegt aber bei der Nitrosierung. Allgemein erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen bei Erhöhung der Reaktionstemperatur von 10°C um einen Faktor 2. Die Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf 40°C entspricht in etwa einer Erhöhung um 20°C, so dass bei bisher unvollständig verlaufenden Reaktionen eine Erhöhung der Konzentration um einen Faktor 4 nicht verwundert.

Damit sind generell zwei Probleme dieser Norm angesprochen. Um eine möglichst realitätsnahe Konzentration der Verunreinigungen zu bestimmen wird nicht die wahre Konzentration dieser Stoffe in den Luftballons bestimmt sondern die Konzentration nach (kurzer) Migrationszeit für die freien Amine sowie die Konzentration nach kurzer Migrations- und kurzer Reaktionszeit für die nitrosierbaren Stoffe. Sowohl die Verlängerung der Migrations- als auch der Reaktionszeit würde sehr wahrscheinlich zu einer besserer Reproduzierbarkeit der Methode führen.

NDMA-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Untersuchungsmethode

Probe-Nr.	Probe 1 Nach Nitro- sierung	Probe 1 frei	Probe 2 Nach Nitro- sierung	Probe 3 Nach Nitro- sierung	Probe 6 Nach Nitro- sierung
EN 12868*	625	424	273	389	420
EN 71/12	406	489	1520	2740	1980
Quotient EN 71/12 zu 12868	0.65	1.2	5.6	7.0	4.7

Andere Nitrosamine in Abhängigkeit von der Untersuchungsmethode

Probe-Nr.	Probe 1 NDBzA Nach Nitro- sierung	Probe 1 NDBzA frei	Probe 4 NDiBA* Nach Nitro- sierung	Probe 5 NDBA Nach Nitro- sierung
EN 12868*	500	146	1730	2085
EN 71/12	1060	478	2240	2145
Quotient EN 71/12 zu 12868	2.1	3.3	1.3	1.0

*Nitrosodi-isobutylamin

Schlussfolgerungen

- Unsere Beanstandungen der Jahre 2009 und 2010 bzgl. überhöhten NDELA-Gehalten in Luftballons haben dazu geführt, dass die Hersteller ihre Produktion angepasst haben. Kein Luftballon enthielt mehr überhöhte Mengen an NDELA.
- Die Einführung der EN 71/12 führt zu einer Verschärfung der an und für sich gleich gebliebenen Grenzwerte für Nitrosamine und N-Nitrosierbare Stoffe. Auch hier wird die Industrie eine gewisse Zeit für die Umstellung brauchen. Es ist aber erfreulich, dass immerhin 10 der 16 untersuchten Proben bereits die Anforderungen der neuen Norm erfüllen. Bei den restlichen Produkten waren zum Teil enorme Unterschiede zwischen den Resultaten unterschiedlicher Methoden festzustellen. Die Einhaltung der Grenzwerte bezüglich der neuen Norm wird in den nächsten Jahren überprüft werden.