

## 1. Sachverständigengespräch zu Nickel am BfR

Protokoll vom 26. November 2013

Das erste Sachverständigengespräch zu Nickel am Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) beschäftigte sich mit Nachweismethoden zu Nickel. Zur Diskussion standen aktuelle Ergebnisse zur Nickellässigkeit gemäß DIN EN 1811 und EN 12472 und zur Detektion von Nickel in Tattoofarben.

### 1 Begrüßung der Teilnehmer durch einen Mitarbeiter des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR)

### 2 Vorstellung der Teilnehmer

### 3 Vorstellung des Bundesinstituts für Risikobewertung durch einen Mitarbeiter des BfR

- Das BfR ist in seinen wissenschaftlichen Bewertungen unabhängig. Es lässt sich durch externe Experten im Rahmen der BfR-Kommissionen beraten, in denen auch Vertreter von Interessenverbänden mitarbeiten.

### 4 Vortrag eines Mitarbeiters des BfR zu „Problematiken der DIN EN 1811 und EN 12472“

Im Rahmen einer vergleichenden Untersuchung in verschiedenen Laboren wurden an drei verschiedenen RFA-Geräten Polymer- (ABS, PP, PE) und Metall-Referenzmaterialien vermessen. Die Elementanalytik ist in Bezug auf metallbasierte Materialien recht verlässlich, hinsichtlich polymerer Materialien sind die Abweichungen mitunter aber erheblich. Im Besonderen bei niedrigen Schwermetallkonzentrationen zwischen 50-100 ppm sind die Ergebnisse kritisch zu betrachten.

Es ist fraglich, ob das Abriebverfahren gemäß EN 12472 den realen Gebrauch von beschichteten Bedarfsgegenständen adäquat simuliert. Es führt zu sehr abweichenden Ergebnissen. Dies wurde durch vergleichende Untersuchungen von beschichteten Brillenbügeln gezeigt, die einerseits real getragen und andererseits nach EN 12472 gealtert wurden. Die dabei festgestellten Abriebe unterscheiden sich erheblich. Diese Norm sollte kritisch begutachtet und möglicherweise überarbeitet werden.

- Kurze Diskussion, wie mit falsch positiv gemessenen Proben bei der RFA umgegangen wird und mit Proben, bei denen kein Nickel angezeigt wird (falsch negative Proben)
- TÜV Rheinland LGA Products GmbH bemerkt, dass zu beachten sei, dass Geräte bei unterschiedlichen Matrices unterschiedlich genau messen. Es ist eine gewisse Expertise notwendig, um RFA-Ergebnisse zu interpretieren, da Realproben nicht immer homogen sind.

## **5 Vortrag einer Mitarbeiterin des Chemischen und Veterinäruntersuchungsamtes Ostwestfalen-Lippe über “DIN EN 1811 Praktische Anwendungen und Hinweise zur Interpretation der Prüfergebnisse“**

Es wurde die Norm DIN EN 1811 hinsichtlich ihrer Anwendung in den Untersuchungsämtern dargestellt. Auch die Mitarbeiterin benutzt die RFA und den Schnelltest CR 12471 für ein Proben-eingangsscreening. Danach erfolgt eine Auswahl der Proben, bei denen die Migration nach EN 1811 durchgeführt wird. Ein Problem in der Überwachung ist, dass es nicht immer möglich ist, drei gleiche Proben hinsichtlich ihrer Migration zu untersuchen, da oft nur zwei vorhanden sind. Praktische Erfahrung erleichtert den Umgang mit den Proben und hilft weiterhin, falsch negative, bzw. positive Werte zu erkennen.

- Die Ermittlung der Oberfläche geometrisch komplizierter Bedarfsgegenstände sowie das Aufhängen der Proben in einen geeigneten Behälter mit Schweißlösung wurde kritisch hinterfragt. In der EN 1811 sind Beispiele angegeben.
- Es wurde kurz diskutiert, ob andere Schweißlösungen für die Durchführung der Simulation sinnvoll sein könnten. Die Schweißzusammensetzung wurde aufbauend auf einer klinischen Studie etabliert; sie stellt einen Kompromiss dar und repräsentiert einen „Durchschnittsschweiß“.
- Die Mitarbeiterin merkte in ihrem Vortrag an, dass die RFA als Screening bei einigen Proben kein Nickel detektiert hat, obwohl das Element nach Migrationstestung detektiert wurde. Analytische Erfahrung ist für die Durchführung eines Screenings unabdingbar. Optisch ist oft zu erkennen, ob Bedarfsgegenständen eine Polymerbeschichtung aufweisen. Optisch oder durch leichtes Anschleifen der Oberfläche ist oft zu erkennen, ob Bedarfsgegenstände eine Beschichtung aufweisen.
- Welche Proben wie üblicherweise untersucht werden, findet man im Anhang D der Norm.

## **6 Vortrag eines Mitarbeiters des TÜV Rheinland LGA Products GmbH zum Thema „Berichte aus der Praxis-Nickelreibetest, Verlauf der Nickelabgabe, Messtoleranzen bei der Bewertung“**

Der Mitarbeiter stellte in seinem Vortrag den Schichtaufbau von Bedarfsgegenständen und die darin üblicherweise enthaltenen Elemente dar. Des Weiteren präsentierte er die Änderungen, die die beiden Normen EN 12472 und DIN EN 1811 in den letzten Jahren erfahren haben. Besonderes Augenmerk richtete er auf das durch EN 12472 vorgeschriebene Abriebsgranulat und dessen Zusammensetzung, die mitunter erheblich variieren kann.

- Es wurde kritisch angemerkt, dass sowohl die derzeit in der EN 12472 verwendete Nusschalenmischung als auch die früher verwendete Schleifpaste, die für den Abrieb genutzt werden, gewissen Schwankungen in der Zusammensetzung unterliegen.
- Die früher verwendeten Trovalisiersteine stellen eine sehr aggressive Simulation des Abriebs dar.

## **7 Vortrag eines Mitarbeiters vom Industrieverband SPECTARIS über „Prüfverfahren zur Bestimmung der Nickelfreisetzung an Brillenfassungen (DIN EN 16128)“**

Es wurde ein Projekt durchgeführt, bei dem neue Methoden zur Untersuchung der Dichtheit von Beschichtungen und zur Nickelfreisetzung aus beschichteten Brillen entwickelt werden sollen. Ein Verfahren ist die Impedanzmessung an der Beschichtung von Bedarfsgegenständen, wobei die Summe aller freigesetzten Metallionen einschließlich Nickel erfasst wird. Das Verfahren ist nicht spezifisch für die Nickel-Freisetzung und führt daher zu einer Überschät-

zung der Nickelwerte. Es erlaubt aber Aussagen über die Dichtheit der Beschichtung. Ein weiteres Verfahren ist die Migration in Papier. Dabei wird ein saugfähiges Papier mit Schweißlösung getränkt und auf die Oberfläche aufgebracht und durch Umwicklung mit Folie gegen Austrocknung geschützt. Nach 7 Tagen wird das Papier extrahiert und auf migriertes Nickel analysiert.

- Es wurde auf fehlende Nickel-Selektivität der Methode bei Impedanzmessungen an organischen Beschichtungen hingewiesen.
- Es wurde hinterfragt, warum jedes Brillenmodell getestet werden muss. Da Brillen wenig automatisiert hergestellt werden und die Schichtzusammensetzung von Modell zu Modell schwanken kann, ist es weiterhin notwendig, alle Modelle bzw. Modell-Serien auf die Nickelfreisetzung zu testen.

## **8 Vortrag eines Mitarbeiters der BAM zur „Bewertung der DIN EN-1811 und EN-12472 aus Sicht der tribologischen Prüftechnik“**

Dabei wurden folgende Punkte angesprochen und in der Runde diskutiert.

### Anmerkungen zur EN 12472

- Es wurde hinterfragt, wodurch sichergestellt ist, dass das in EN-12472 beschriebene Abriebverfahren eine Tragedauer von 2 Jahren simuliert. Es sollte hierzu dringend eine Langzeitstudie durchgeführt werden. Laut Aussage von Herrn Baker gab es hierzu interne Versuche der CEN AG, auf die in der Norm jedoch nicht verwiesen wird.
- Es wurde diskutiert, ob die Herstellerfirmen der Geräte bzw. Materialien, die zur Durchführung der Norm benötigt werden, angegeben werden müssen.
- Auch hier wurde wieder auf die Nachteile der Nusschalenmischung und die nicht eindeutig definierte Schleifpastenzusammensetzung hingewiesen.
- Der Sinn eines Prüfberichtes für die EN 12472 wurde diskutiert, da es sich um eine Art Probenvorbereitung für die DIN EN 1811, nicht jedoch um eine eigenständige Prüfung, handelt.
- Es wurde diskutiert, ob es notwendig sei, Produktgruppen zu definieren, um die Abriebprüfung besser auf die einzelnen Bedarfsgegenstände anzupassen.

### Anmerkungen zur DIN EN 1811

- Angabe von Reproduzier- und Vergleichbarkeit dringend erforderlich
- Diskussion bzgl. Homogenität der Qualitätskontrollproben

## **9 Vortrag eines Mitarbeiters des BfR zum Thema „Mechanismen der Nickelaufnahme in den Körper“**

Der Mitarbeiter berichtete über die Aufnahmewege von Nickel in den Körper und stellt Auslösemechanismen einer Allergie dar. Dabei stellte er verschiedene Tests und Wege vor, die Aufnahmeprozesse in den Körper aus immunologischer Sicht erklären.

- Es wurden die unterschiedlichen Ansätze zur Erklärung der Auslösung einer Sensibilisierung erläutert und die Sensibilisierungswahrscheinlichkeiten bei Kontakt mit anderen Körperflüssigkeiten als Schweiß erörtert.
- Als weitere Ursache für Nickelsensibilisierung könnte ein Gendefekt in Betracht kommen.

## 10 Vortrag einer Mitarbeiterin des BfR zum Thema „Nickel in Tattoofarben“

In dem Vortrag wurden erste eigene ICP-MS Messungen zum Elementgehalt von Tattoofarben, aber auch Ergebnisse aus der Literatur vorgestellt.

- Es wurde festgestellt, dass Nickel als starkes Kontaktallergen in Tattoofarben so gering wie möglich enthalten sein sollte - als Vorgabe für Untersuchungsämter und Hersteller jedoch ein numerischer Grenzwert sinnvoll wäre.
- Es wurde festgestellt, dass Nickelwerte besonders in Farben mit anorganischen Pigmenten, sowie grünen und blauen Phthalocyaninen oft über 1 ppm liegen. Da sich jedoch auch ähnlicher Farbtöne anderer Hersteller mit niedrigeren Nickelwerten finden lassen, ist davon auszugehen, dass die technisch-mögliche Grenze darunter liegt.
- Tattoostudios sind als Inverkehrbringer für die Sicherheit der Tattoofarben verantwortlich.
- Es wurde festgestellt, dass der Vollaufschluss zur Elementanalyse von Tätowiermitteln gegenüber dem Aufschluss von Extrakten vorzuziehen ist, da alle in die Haut eingebrachten Stoffe als potentiell biologisch verfügbar angenommen werden müssen.

## 11 Abschlussdiskussion

- Es ist zweifelhaft, ob mit dem Abriebstest nach EN 12472 der reale Abrieb von beschichteten Materialien bei 2-jähriger Tragezeit simuliert werden kann. Gegebenenfalls wären die rechtlichen Anforderungen anzupassen. Der reale Abrieb von Beschichtungen durch die Tragebedingungen ist von dem spezifischen Produkt abhängig und daher schwer in einer Simulation zu standardisieren.
- Wünschenswert wäre eine Langzeitstudie zu den Effekten einer 2-jährigen Trageperiode auf die Oberflächenbeschichtung von Brillen. Die Ergebnisse sollten mit denen durch Anwendung des Abriebtests gemäß EN 12472 erzielten verglichen und ggf. der Test angepasst werden.
- CEN wird gebeten, beide Normen hinsichtlich der oben genannten kritischen Punkte (Nussschalenmischung, eindeutig definierte Schleifpastenzusammensetzung) zu überdenken und gegebenenfalls anzupassen.
- Es wurde angeregt, RFA Vergleichsuntersuchungen bei den vertretenen Institutionen durchzuführen, um die Verlässlichkeit und die Genauigkeit der Methode zu überprüfen.

Der Vorsitzende bedankt sich für die rege Teilnahme und schließt die Sitzung.