

2. Sitzung des Ausschusses Spielzeug der BfR-Kommission Bedarfsgegenstände

Protokoll vom 2. Dezember 2010

Die zweite Sitzung des ad hoc Ausschusses Spielzeug der Kommission für Bedarfsgegenstände fand am 2. Dezember 2010 im BfR statt. Die Sitzungen des ad hoc Ausschusses Spielzeug finden nicht regelmäßig, sondern bei Bedarf statt. Schwerpunkte der Sitzung waren unter anderem PAK, allergene Duftstoffe in Spielzeug sowie die Analytik von Formaldehyd. Zu einigen Tagesordnungspunkten wurden Experten als Gäste geladen.

1 Einleitung

Die Kommission für Bedarfsgegenstände konstituiert sich im Jahr 2011 neu. Die neue Geschäftsordnung sieht vor, dass zukünftig nur noch die berufenen Mitglieder der Bedarfsgegenstandekommission auch Mitglieder der nachgeordneten Ausschüsse sein können. Weitere Experten werden zukünftig als Gäste geladen. Das BfR dankt allen bisherigen Mitgliedern des Ausschusses Spielzeug für die geleistete Arbeit und die intensiven Beratungen und hofft auf die Bereitschaft, in Zukunft als Experte zur Verfügung zu stehen.

2 Bericht des BMELV zu Spielzeugaktivitäten auf EU-Ebene

Das BMWi bereitet derzeit die nationale Umsetzung der Spielzeugrichtlinie 2009/48/EG vor. Deutschland ist um Nachbesserungen der chemischen Anforderungen bemüht. Der Bundesrat hat hierzu am 17. Dezember 2010 einen Beschluss zur Anpassung der in der Richtlinie 2009/48/EG über die Sicherheit von Spielzeug enthaltenen Regelungen für Chemikalien an das besondere Schutzbedürfnis von Kindern gefasst (Bundesrats-Drucksache 743/10). Hierin wird die Bundesregierung aufgefordert, sich auf europäischer Ebene für Nachbesserungen bei den Regelungen für CMR-Stoffe (Orientierung an den Regelungen für Bedarfsgegenstände mit Lebensmittelkontakt), für Schwermetalle (Blei, Quecksilber, Arsen, Barium) und für ein generelles Verbot von allergenen Duftstoffen in Spielzeug einzusetzen. Im Rahmen der ständigen „Expert Group on Toy Safety“ der EU-Kommission wurde hierzu eine Unterarbeitsgruppe aus Chemieexperten der Mitgliedsstaaten etabliert, die Vorschläge für die Nachbesserung der chemischen Anforderungen an Spielzeug erarbeiten soll. Im Rahmen von REACH hat die ECHA Handlungsbedarf zu Phthalaten in Verbraucherprodukten festgestellt. Entsprechende Dossiers werden derzeit erarbeitet.

3 Allergene Duftstoffe in Spielzeug

3.1 Exposition von Kleinkindern gegenüber allergenen Duftstoffen aus bedufteten Spielzeugen

Ergebnisse der analytischen Arbeiten des BfR zur Bestimmung von 24 im Kosmetikrecht deklarationspflichtigen allergenen Duftstoffen in Spielzeug wurden vorgestellt, einige davon sind nach der neuen Spielzeugrichtlinie 2009/48/EG zukünftig in Spielzeug verboten, andere sind ebenfalls deklarationspflichtig. Hierzu wurden Methoden zur Gehaltsbestimmung sowie zu Emissions- und zu Migrationsuntersuchungen entwickelt und vorgestellt.

Die dermale Exposition gegenüber allergenen Duftstoffen kann zur Kontaktallergie führen. Bis zu 2% aller Kinder sind gegenüber Duftstoffen sensibilisiert. Eine inhalative Aufnahme von Kontaktallergenen kann eine Atemwegssymptomatik verstärken oder eine bestehende Kontaktdermatitis reaktivieren (Flare up). Es gibt eine Vielzahl bedufteter Spielzeuge am

Markt: Puppe, Plüschtiere, Puzzles mit Geruch, Spielzeugautos. Die Gehaltsbestimmungen erfolgten nach Kryomahlen und flüssig-flüssig-Extraktion mittels GC-MS. In 36 von 49 untersuchten Spielwaren waren allergene Duftstoffe nachweisbar, die oft auch in Kombination verwendet wurden. Benzylbenzoat wurde am häufigsten detektiert (30% aller Proben). In einem Schmusetuch wurden als Maximalwert 79000 µg Benzylbenzoat pro g Spielzeugmaterial quantifiziert.

Allergene Duftstoffe emittieren unter Raumbedingungen aus Spielzeug. Dies wurde an realen Spielzeugproben durch Emissionsuntersuchungen mittels einer entwickelten Headspace-SolidPhaseMicroExtraction-GC-MS-Methode belegt. Dabei führt in der Regel eine höhere Temperatur (40°C) zu höheren Emissionsraten als bei 23°C (Raumtemperatur). Die Methoden und Ergebnisse sind inzwischen publiziert (Masuck, Hutzler, Luch, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 3136–3143). Anhand des zeitlichen Ausgasungsverhaltens der verschiedenen Duftstoffe, das mittels Prüfkammermessungen über 28 Tage bei 23°C und bei 40°C verfolgt wurde, können Leichtflüchter (z.B. Limonen, Geraniol, Citral), Mittelflüchter (z.B. Eugenol, Lilial, Cumarin) und Schwerflüchter (z.B. Farnesol, Benzylbenzoat, Benzylcinnamat) unterschieden werden. Während bei den Leichtflüchtern bereits bei 23°C ein sehr schnelles Abklingen hoher Emissionswerte erfolgt und nach wenigen Tagen keine Gehalte im Material mehr messbar waren, weisen die Mittelflüchter ein kontinuierliches Absinken der Emissionswerte über den Messzeitraum auf. Im Vergleich zu den Leichtflüchtern waren die Emissionsraten um den Faktor 2-3 geringer. Allerdings ist bei dieser Gruppe von Duftstoffen auch nach 28 Tagen bei 40°C ein messbarer Restgehalt vorhanden. Dagegen bleibt die Emissionsrate bei Schwerflüchtern über 28 Tagen bei 23°C auf niedrigem Niveau (Faktor 600 niedriger als Leichtflüchter) relativ konstant bzw. steigt bei 40°C in diesem Zeitraum sogar leicht an, wie am Beispiel des Benzylsalizylats gezeigt wurde. Die Duftstoffgehalte im Material sind nach 28 Tage im Vergleich zum Ausgangswert auch bei 40°C nur geringfügig gesunken. Während leichtflüchtige Duftstoffe in Spielzeug zu hohen, kurzzeitigen inhalativen Expositionen von Kindern führen können, ist bei schwerflüchtigen Duftstoffen eine langanhaltende, kontinuierliche inhalative Exposition von Kindern auf niedrigem Niveau zu erwarten. Die Ergebnisse wurden zur Publikation eingereicht, das Abstract ist inzwischen elektronisch verfügbar (Masuck, Hutzler, Jann, Luch, *Indoor Air* 2011, May 25. doi: 10.1111/j.1600-0668.201100727x. Epub ahead of print)

Neben einer inhalativen Exposition muss insbesondere bei hydrophilen Duftstoffen von einer deutlichen dermalen Exposition der Kinder über Spielzeug ausgegangen werden. Dies zeigten Untersuchungen zur Migration der 24 Duftstoffe aus einem PVC-Referenzmaterial. So wurden nach EN 71-10 für Anis- bzw. Benzylalkohol Migrationsraten in Wasser von ca. 8% bzw. 2% innerhalb von 10 Minuten ermittelt. Die Migration von Duftstoffen aus Kunststoffmaterial kann bei Hautkontakt zu hohen dermalen Expositionen führen.

3.2 Entwicklung eines Verfahrens zur Emissionsmessung von allergenen Duftstoffen (VOC) aus Spielzeug

Im Rahmen eines Forschungsprojektes zur Erarbeitung von Methoden zur Expositionsschätzung gegenüber allergenen Substanzen aus Spielzeug wurden neben Formaldehyd (siehe TOP 4) ebenfalls Untersuchungen zu allergenen Duftstoffen durchgeführt. Die Emissionsuntersuchungen erfolgten in einer Prüfkammer nach DIN EN ISO 16000-9, die Probenahme und die Messung erfolgten nach DIN ISO 16000-6. Als Prüfkammer wurde ein Exsikkator (22 l) in einem temperierbaren Raum eingesetzt. Die Gehalte wurden nach Extraktion mittel GC-MS bestimmt. Puppen, Knetmassen, ein Spielset, sowie beduftetes Briefpapier und Gelglitterstifte mit Duft wurden auf die 24 im Kosmetikrecht deklarationspflichtigen allergenen Duftstoffen sowie auf 5 Nitromoschusverbindungen untersucht. In 2 (Haare einer Puppe, Gelglit-

terstifte) von 8 untersuchten Spielzeugen waren die Grenzwerte der RL 2009/48/EG zur Deklaration (Benzylbenzoat, Linalool) bzw. für technisch unvermeidbare Spurengehalte bei verbotenen Duftstoffen (Geraniol) von 100 mg/kg deutlich überschritten (Maximalwert für Benzylbenzoat 320 mg/kg). Die Eignung der vorgestellten Prüfkammeranordnung für Emissionsmessungen wurde durch Untersuchung der Freisetzung von Duftstoffen aus Spielzeug in die Innenraumluft getestet. Die untersuchten Spielzeuge wiesen nach 24 Stunden jedoch nur geringe Emissionen auf. In einem nächsten Schritt sollen vergleichende Emissionsuntersuchungen mit dem im BfR vorhandene PVC-Referenzmaterial durchgeführt werden.

4 Analytik Formaldehyd in Spielzeug

Im Rahmen eines vom BfR initiierten Forschungsprojektes zur Erarbeitung von Methoden zur Expositionsschätzung gegenüber allergenen Substanzen aus Spielzeug war die Emission von Formaldehyd ein wichtiger Arbeitsschwerpunkt. Auf der 1. Ausschusssitzung wurde über vergleichende Ergebnisse zwischen der technisch aufwändigen Prüfkammermethode (EN 717-1) und der abgeleiteten WKI-Flaschenmethode, für die es unterschiedliche Varianten mit verschiedenen Prüfdauern und Entscheidungswerten gibt (EN 71-9 und BGA-Methode), berichtet. Als grundlegendes Problem zeigte sich, dass die Ergebnisse der WKI-Flaschenmethode und der Prüfkammermessungen nicht miteinander korrelierten. Nach den Ergebnissen dieser ersten Projektphase ist die in der EN 71-9 beschriebene Methodik nicht geeignet, die gesetzlichen Grenzwerte zu überprüfen.

Auf der 2. Ausschusssitzung wurde über einen modifizierten Prüfansatz berichtet, der der Aussagekraft der Prüfkammermethode entsprechen soll sowie mit einem einfachen apparativen und zeitlichen Aufwand verbunden ist und daher auch in Untersuchungsämtern anwendbar sein sollte. In Analogie zur DIN EN ISO 16000-9 wird bei dieser Alternativmethode ein Exsikkator (22 l) als Prüfkammer eingesetzt, verbunden mit dem Vorteil, Artikel ohne vorherige Zerkleinerung prüfen zu können. Der eingestellte Luftwechsel beträgt $0,4 \text{ h}^{-1}$. Die Quantifizierung des Formaldehyds erfolgte nach DIN ISO 16000-6/Teil 3 nach Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Für jedes Spielzeug ist ein individueller, prüfkammerbezogener Formaldehyd-Schwellenwert in Abhängigkeit vom Umvolumen des Spielzeugs, der Anzahl der Spielzeugteile im Kinderzimmer und dem Verhältnis des Prüfkammervolumens zum Kinderzimmervolumen zu berechnen. Die Prüfung kann beendet werden, wenn diese für das Spielzeug ermittelte Schwellenkonzentration nach drei aufeinanderfolgenden Messungen mit fallender Tendenz unterschritten wird, konstante Messwerte unterhalb des Schwellenwertes oder die Ausgleichskonzentration erreicht sind. Damit ist eine Prüfung über 28 Tage nicht zwingend notwendig. In der Diskussion wurde vorgeschlagen, die vorgestellte Alternativmethode an weiteren Beispielen zu validieren. Der mit dieser Alternativmethode verbundene zeitliche und apparative Aufwand erscheint auch für ein Untersuchungsamt praktikabel. Eine Publikation zu dem Vergleich der Prüfkammer- und der WKI-Flaschenmethode zur Ermittlung der Formaldehydemission sowie zur Alternativmethode ist in der Zwischenzeit erschienen (Maciej, Hagen, Schelle, *Deutsche Lebensmittelrundschau* 107, April 2011, 169-176) erschienen.

5 Dipropylheptylphthalat (DPHP) in Spielzeug

Im Ausschuss für Spielzeug wurde über die Diskussion auf der 6. Sitzung der BfR Kommission für Bedarfsgegenstände zu DPHP in Spielzeug berichtet. Hintergrund waren Befunde von Untersuchungsämtern zu hohen Gehalten an DPHP (bis 48%) in einzelnen Spielzeugen. DPHP wird offenbar als Ersatz für die in der REACH-Verordnung geregelten Phthalat-Weichmacher verwendet. Es stellte sich die Frage, ob DPHP als Strukturisomeres des DiDP unter die Regelungen der REACH-Verordnung 1907/2006/EG des DiDP fällt. Ein Hersteller

des DPHP hat im Ausschuss Toxikologie der Kommission für Bedarfsgegenstände über die toxikologischen Befunde berichtet. Dem Protokoll der 6. Sitzung der BfR-Kommission für Bedarfsgegenstände ist ein zusammenfassender Bericht der Diskussion zu entnehmen. Das BfR wird nach Vorliegen aller notwendigen Daten eine gesundheitliche Bewertung durchführen

6 PAK

Die Fortführung der Diskussion über die PAK in Verbraucherprodukten und Spielzeug stellte einen wesentlichen Schwerpunkt der Ausschusssitzung dar.

6.1 Informationen über den deutschen Annex XV Antrag zur Restriktion von PAK in Verbraucherprodukten unter REACH bei der EU-Kommission

Der Ausschuss Spielzeug wurde über das von Deutschland erarbeitete und bei der EU-Kommission eingereichte REACH-Dossier nach Annex XV der REACH-VO / (EG) 1907/2006 zur Begrenzung der kanzerogenen PAK in Verbraucherprodukten informiert. Bei einer Vielzahl von PAK handelt es sich um genotoxische Kanzerogene, für die kein sicherer toxikologischer Schwellenwert existiert. Aufgrund der hohen dermalen Resorption (20-50%) kann der Hautkontakt mit PAK-haltigen Verbraucherprodukten zu einer relevanten Exposition führen. Im REACH-Dossier wurde für die Leitverbindung der PAK, das Benzo[a]pyren (BaP) eine Risikobewertung durchgeführt. Die Kernpunkte des Dokuments in Bezug auf die Toxikologie, die gesundheitliche Risikobewertung der Exposition von Kindern durch Spielzeug und weitere für Kinder relevante Verbraucherprodukte sowie der Restriktionsvorschlag wurden vorgestellt. Geregelt werden sollen 8 PAK, die bereits in der REACH-Verordnung, Anhang XVII, Nr. 50 für Weichmacheröle für die Herstellung von Reifen begrenzt sind. Bei diesen 8 PAK handelt es sich um genotoxische Kanzerogene, die in der CLP-Verordnung Nr. 1272/2008 als Kanzerogene der Kategorie 1B bzw. 2 eingestuft sind.

Ausgehend von tierexperimentellen Kanzerogenitätsstudien, die bestimmten Qualitätsanforderungen genügen mussten, wurde für BaP entsprechend REACH ein DMEL-Wertebereich (Derived Minimum Effect Level für Wirkungen ohne toxikologisch sichere Wirkungsschwelle) von 0,004 – 1 ng/kg Körpergewicht und Tag abgeleitet. Dieser DMEL-Wertebereich reflektiert eine tägliche Aufnahmedosis, die mit einem zusätzlichen Lebenszeitkrebsrisiko von 10^{-6} , das üblicherweise für Kanzerogene bei Erwachsenen toleriert wird. Der von der US-EPA empfohlene zusätzliche Sicherheitsfaktor für Kinder von 3 bzw. 10 wurde hierbei nicht berücksichtigt.

Zur Schätzung der Exposition lagen von 5278 Produkten Gehaltsmessungen der 16 EPA-PAK vor, davon 340 Spielzeugproben. In den meisten Produkten war kein BaP nachweisbar (92 % aller 5278 Proben, 95 % der 340 Spielzeug-Proben), dies belegt die technische Machbarkeit, PAK-arme bzw. PAK-freie Produkte herzustellen. Um die dermale Exposition abschätzen zu können, wurden Migrationsraten experimentell ermittelt. Die ermittelten Migrationsraten von 0,2 %, 1,5 % und 10 % Benzo[a]pyren pro Stunde spiegeln die Spannbreite wider, die durch Unterschiede im Material und in den Kontaktbedingungen bedingt sind. Die Exposition von Kindern gegenüber BaP wurde für die Produkte mit messbaren BaP-Gehalten unter Annahme realitätsnaher Expositionsszenarien abgeschätzt. Einbezogen wurden neben Spielzeug weitere Produktkategorien, die für Kinder relevant sind. Bei der kleinsten Migrationsrate von 0,2 % pro Stunde ergab sich teilweise eine erhebliche dermale Exposition (Bereich von 0,1 ng bis 1336 ng BaP/kg Körpergewicht und Tag) über die für Kinder relevanten Produktkategorien hinweg, für Spielzeug lag die geschätzte dermale Exposition zwischen 0,1 bis 1008 ng BaP/kg Körpergewicht und Tag.

Sogar bei der niedrigsten Migrationsrate kann die Exposition den toxikologisch abgeleiteten DMEL-Wertebereich deutlich überschreiten und ist daher mit einem erhöhten Lebenszeitkrebsrisiko für die Kinder verbunden. Die mögliche Exposition der Kinder gegenüber PAK aus Verbraucherprodukten einschließlich Spielzeug muss demzufolge deutlich gesenkt werden. Betrachtet man die in den Proben gemessenen Gehalte, so wird klar, dass es technisch durchaus möglich ist, Produkte herzustellen, die nur gering bzw. gar nicht mit PAK belastet sind. Das REACH-Beschränkungsossier fordert deshalb für jede der 8 in der CLP-VO als kanzerogen eingestuften PAK-Verbindungen, dass diese in Verbraucherprodukten nicht nachweisbar sein dürfen. Diese Forderung orientiert sich am ALARA-Prinzip bzw. am analytisch Nachweisbaren. Derzeit wird von einer Nachweisgrenze von $< 0,2$ mg Einzel-PAK/kg Produkt ausgegangen (Methode ZEK 01.2-08 für die GS-Zeichenerkennung). Modellrechnungen zeigen jedoch, dass bei einigen Produkten auch bei einem angenommenen Gehalt von $0,2$ mg/kg die Exposition den DMEL-Wertebereich noch überschreitet.

Das vollständige Dossier sowie eine zusammenfassende Stellungnahme sind auf der Internetseite des BfR zugänglich

http://www.bfr.bund.de/cm/343/pak_annex_XV_restriction_report_proposal_for_a_restriction.pdf

http://www.bfr.bund.de/cm/343/krebserzeugende_polyzyklische_aromatische_kohlenwasserstoffe_pak_in_verbraucherprodukten_sollen_eu_weit_reguliert_werden.pdf).

In der anschließenden Diskussion wies eine Vertreterin der amtlichen Überwachung darauf hin, dass die Europäische Kommission die oben dargestellte Problematik der PAK als nicht erheblich einstufte, da bisher keine diesbezüglichen Meldungen im europäischen RAPEX-Schnellwarnsystem vorliegen. Auch das BfR hält entsprechende RAPEX-Meldungen für hilfreich und wichtig. RAPEX-Meldungen setzen ein vom Produkt ausgehendes ernstes gesundheitliches Risiko voraus. Überschreitet die Exposition den im REACH-Dossier für ein für Verbraucherprodukte akzeptiertes zusätzliches Lebenszeitkrebsrisiko von 10^{-6} abgeleiteten DMEL-Wertebereich, so ist nach Ansicht des BfR von einem ernstem gesundheitlichen Risiko auszugehen und eine RAPEX-Meldung begründet. In der nachfolgenden Diskussion wurde deutlich, dass die Untersuchungsämter ein geeignetes Verfahren für die Bestimmung der Migration benötigen, um die Exposition schätzen zu können. Wasser ist als Schweiß- oder Speichelsimulanz für die Migrationsuntersuchungen dieser besonders lipophilen Verbindungen nicht geeignet und führt zu einer deutlichen Unterschätzung der Migration, da z.B. der relevante Einfluss des Hautfettes nicht adäquat erfasst wird. Erfolgversprechender ist die Vorgehensweise eines Untersuchungsamtes, die Migration der PAK mit PE-Folie zu untersuchen, PE-Folie ist hinsichtlich seines lipophilen Verhaltens der Haut sehr ähnlich. Die Zuerkennung des GS-Zeichen basiert derzeit auf der Analyse der 16 EPA-PAK in Verbraucherprodukten. Im Rahmen einer Arbeitsgruppe des Ausschusses für technische Arbeitsmittel und Verbraucherprodukte (AtAV) wurde vorgeschlagen, zukünftig 2 weitere PAK, die nicht zu den EPA-PAK gehören, aber unter den REACH-Vorschlag fallen, in die Vergabekriterien für das GS-Zeichen einzubeziehen. Für eine zukünftige Liste von PAK, die in Verbraucherprodukten für das GS-Zeichen herangezogen werden sollte, wurden geeignete Auswahlkriterien wie:

- die unter die REACH-Regulation fallenden Verbindungen,
- die Toxikologie der einzelnen PAK,
- das Auftreten in Produkten, wobei eine Leitsubstanz je Ringsystem ausgewählt werden könnte

- und die analytisch gute Zugänglichkeit

diskutiert.

6.2 Experimentelle Arbeiten des BfR zu PAK in Verbraucherprodukten

In einem Bericht wurden die Ergebnisse der am BfR laufenden analytischen Arbeiten zu PAK in Verbraucherprodukten zusammengefasst. Aus toxikologischer Sicht sind insbesondere die EU- bzw. EFSA-PAK von Relevanz. 3 der 4 in diese Liste eingeschlossenen Dibenzpyrene (DBP) weisen im Vergleich zur Leitverbindung Benzo[a]pyren (BaP), die einen Toxizitäts-äquivalentfaktor (TEF) von 1 hat, eine 10-fach stärkere kanzerogene Potenz auf (TEF = 10). Diese DBP werden bisher nicht standardmäßig in Verbraucherprodukten gemessen.

Die Trennung der PAK erfolgt mittels GC-MS und LC-MS/MS. Aufgrund der Vielzahl der PAK-Verbindungen sind die mögliche Coelution von relevanten Analyten mit weiteren PAK-Kongeneren sowie die Trennung von zahlreichen masegleichen Strukturisomeren analytisch besonders kritisch. So weisen neben den 4 DBP weitere 60 PAK-Isomere die spezifische Masse 302 auf.

Dass die DBP erheblich zum kanzerogenen Risiko eines Verbraucherproduktes beitragen können, wurde durch Untersuchungen eines hochbelasteten Hammergriffes deutlich. So wurden neben 166 mg BaP/kg die 4 DBP mit Gehalten zwischen 1 bis 28 mg/kg quantifiziert. Unter Berücksichtigung des TEF von 10 entspricht dies 177 mg BaP/kg. Diese Befunde belegen, dass die DBP bei der Analytik und bei der Risikobewertung von Verbraucherprodukten zukünftig berücksichtigt werden müssen.

Neben den in der Regel unsubstituierten oder einfach alkylierten PAK wurden mittels LC-GC-Kopplung auch weitere Mineralölkomponenten, die Mineral Oil Saturated Hydrocarbons (MOSH) und die Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (MOAH) in diesem Hammergriff nachgewiesen. Die ermittelten Gehalte lagen mit 1% MOSH und 3,8% MOAH um Größenordnungen höher als die Gehalte der PAK. Zu der MOAH-Fraktion, die eine komplexe Mischung aus überwiegend alkylierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist, gehören auch krebserzeugende Substanzen. Eine Einzelkomponentenanalyse wie bei den PAK ist wegen der enormen Zahl der Verbindungen nicht möglich. Daher ist auch keine Risikobewertung möglich. Allerdings weisen die um Größenordnungen höheren Gehalte der MOAH im Vergleich zu den PAK darauf hin, dass die MOAH ebenfalls mit einem Krebsrisiko verbunden sein könnten.

Bei Untersuchungen zum Übergang von BaP aus dem Hammergriffmaterial in bzw. durch die Haut mittels einer Franz-Zelle wurden nach 24 Stunden Kontaktzeit ca. 75% des migrierten BaP im Stratum corneum und 25% in der Haut und Rezeptorflüssigkeit wiedergefunden. Die Migrationsraten bei Direktkontakt des belasteten Hammergriffes mit Humanhaut waren mit 0,3% im Vergleich zur Verwendung von wässrigem Schweißsimulanz (0,003%) um 2 Größenordnungen höher. Migrationsversuche mit wässrigem Schweißsimulanz führen zu einer erheblichen Unterschätzung der dermalen Exposition und des gesundheitlichen Risikos. Es wurde auch der Nachweis erbracht, dass alkylierte polyzyklische Aromaten MOAH bei direktem Kontakt in die Haut migrieren und daher ebenfalls zu einem gesundheitlichen Risiko beitragen können.

Zukünftig sind vergleichende Migrationsuntersuchungen bei Hautkontakt bzw. in PE-Folie und mit Simulantien mit Lösungsmittelzusatz geplant.

6.3 Ergebnisse von Stiftung Warentest zu den PAK-Untersuchungen des letzten Spielzeug-Testberichtes (Test Heft 11/2010)

Stiftung Warentest hat im Heft 11/2010 einen Testbericht zu 50 Spielzeugen für Kinder unter 3 Jahren (Holzspielzeug, Plüschtiere, Puppen, Plastikspielzeug) veröffentlicht. In die Untersuchungen wurden auch PAK einbezogen. In zwei Drittel der Spielzeug wurden Gehalte an den 16 EPA-PAK nachgewiesen, die 0,2 mg/kg überschritten und damit den Anforderungen für das GS-Zeichen der Kategorie 1 (Spielzeug für Kinder unter 3 Jahren mit bestimmungsgemäßem Hautkontakt) nicht genügten. In 12% der Spielzeuge überschritten die Gehalte an den 16 EPA-PAK sogar 10 mg/kg. Überraschend war die Breite von Materialien, in denen die PAK gefunden wurden. Neben Gummi und Kunststoffen waren Lacke, Plüsch, Klettverschlüsse und andere textile Bestandteile sowie Aufkleber mit PAK belastet. Die Vertreterin von Stiftung Warentest berichtete über häufige Funde von PAK in Textilien, wie z.B. T-Shirts. Mögliche Eintragsquellen in Textilien könnten Farbmischungen oder Weichmacheröle sein.

7 Verschiedenes

7.1 Rapex

Bereits auf der ersten Sitzung des Ausschusses Spielzeug wurde über den im Entwurf befindlichen Leitfadens der DG SANCO für RAPEX-Meldungen nach Artikel 11 bzw. 12 der Richtlinie 2001/95/EG über die allgemeine Produktsicherheit diskutiert. Der Leitfaden liegt inzwischen als Beschluss der Kommission 2010/15/EG vor. Ziel dieses Leitfadens ist u.a., die Kriterien für ein ernstes gesundheitliches Risiko als Voraussetzung für eine RAPEX-Meldung nach Artikel 12 der RL 2001/95/EG zu harmonisieren. Allerdings sind die chemischen Risiken, wie sie z.B. durch mittel- bis langfristig wirkende CMR-Stoffe oder sensibilisierende Substanzen ausgehen, durch das vorgegebene Schema nicht adäquat erfassbar. Das BfR hat deshalb einen Vorschlag erarbeitet, wie die Bewertung der chemischen Risiken, differenziert nach toxikologischen Endpunkten, erfolgen könnte. Weitere Diskussionen zur Umsetzung des Leitfadens finden in den Bundesländern statt, die für die RAPEX-Meldungen zuständig sind.

7.2 Endokrin wirksame Substanzen in Spielzeug

Ein Vortrag hat in die grundlegende Problematik endokrin wirksamer Substanzen eingeführt. Als endokrine Disruptoren werden von außen zugeführte Substanzen bezeichnet, die adverse Effekte als Folge einer Wirkung auf das endokrine System eines Organismus oder auf die Nachkommen ausüben. Die Wirkung von Hormonen wird über 3 Schritte vermittelt: Hormone werden an spezifische Rezeptoren gebunden, lösen dadurch intrazelluläre Signalübertragungskaskaden aus, an deren Ende die Aktivierung einer spezifischen Zellantwort erfolgt. Das endokrine System des Menschen ist sehr komplex. Hormone gehören zu chemisch sehr unterschiedlichen Substanzklassen, z.B. Steroidhormone, Peptid-Hormone. Eine Vielzahl von strukturell unterschiedlichen Hormonen mit unterschiedlichen Steuerungsfunktionen wird in den verschiedensten Organen des Menschen, z.B. Thymusdrüse, Schilddrüse, Magen, Eierstöcke, Hoden, Nebennieren, Hypothalamus gebildet.

Chemische Substanzen, die durch ihre Wirkung auf das Hormonsystem die Gesundheit eines Organismus oder seiner Nachkommen schädigen können, sind strukturell äußerst heterogen, so dass ihr endokrines Wirkpotential nicht ohne Weiteres anhand ihrer Struktur erkennbar ist. Die möglichen Auswirkungen solcher Substanzeigenschaften, d.h. endokrine Effekte, müssen daher experimentell ermittelt werden. Jedoch stehen bislang noch nicht für alle Hormonsysteme validierte Testmethoden zu Verfügung. Weiterhin existiert keine interna-

tional harmonisierte Strategie zur Integration geeigneter Testsysteme in eine Testbatterie und noch keine international akzeptierten Standards und Leitlinien zur Interpretation der experimentellen Daten. Das „*OECD Conceptual Framework*“ oder die Ansätze der US EPA stellen jedoch erste Schritte in diese Richtung dar. Bereits für eine Reihe von Einzelsubstanzen gibt es zu wenige Daten darüber, ob und in welchem Dosisbereich diese Stoffe endokrinschädliche Effekte ausüben, die Prüfung auf Kombinationswirkungen solcher Stoffe, wie sie durch reale Expositionssituationen für Verbraucher (z.B. gegenüber Inhaltsstoffen in Produkten) auftreten, wird aktuell in der gesundheitlichen Risikobewertung nicht speziell adressiert. Nicht in allen gesetzlichen Regelwerken werden Anforderungen bezüglich Art und Umfang der toxikologischen Daten definiert, die für eine Substanz vor deren Verwendung oder Inverkehrbringen vorliegen müssen. Dort, wo Anforderungen definiert sind, spielt die Identifizierung endokriner Effekte bei der Festlegung und Formulierung entsprechender Datenanforderungen bislang nur eine untergeordnete Rolle.

Auch Spielzeug kann endokrin wirksame Substanzen wie die Schwermetalle Blei und Cadmium, einige als Weichmacher verwendete Phthalate, Bisphenol A, Nonylphenol oder Organozinnverbindungen enthalten. Für die Freisetzung von Schwermetallen und Organozinnverbindungen sowie die Gehalte an reproduktionstoxischen Phthalaten und Bisphenol A in Spielzeug gelten spezifische Grenzwerte, die in der Spielzeugrichtlinie 2009/48/EG, in der REACH-Verordnung 1907/2006 oder in der EN 71-9 festgelegt sind. Generell ist zukünftig in Spielzeug die Verwendung reproduktionstoxischer Stoffe, unabhängig von der Frage eines endokrinen Wirkmechanismus, in der Richtlinie 2009/48/EG zwar verboten, Gehalte bis zu den in der CLP-Verordnung festgelegten Grenzwerten sind jedoch zulässig.