

# Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR)

## Nitrosamine in Luftballons

Stellungnahme des BfR vom 4. Dezember 2003

Bei der Herstellung von Luftballons auf Kautschukbasis können aus den dabei verwendeten Vulkanisationsbeschleunigern N-Nitrosamine und nitrosierbare Amine entstehen und freigesetzt werden. Die meisten dieser Stoffe können das Erbgut schädigen und im Tierversuch 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 Schnullern und Saugern aus Gummi können die Stoffe in geringen Mengen enthalten sein.

Im Juli 2002 hatten deutsche Überwachungsbehörden N-Nitrosamine und nitrosierbare Amine in Luftballons eines niederländischen Lieferanten nachgewiesen. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden dem niederländischen Inspectorate for Health Protection gemeldet, das daraufhin die Migration von Nitrosaminen und nitrosierbaren Substanzen aus 57 verschiedenen Gummi-Luftballons bestimmt und die Ergebnisse veröffentlicht hat. Da die Substanzen beim Aufpusten der Ballons und beim Lutschen teilweise in den Körper aufgenommen werden können, wurde das Bundesinstitut für Risikobewertung um eine gesundheitliche Bewertung gebeten.

Das Institut gelangt zu folgender Einschätzung: Im Extremfall kann über Luftballons ebensoviel N-Nitrosamin aufgenommen werden wie über Lebensmittel. Da der Verbraucher gegenüber N-Nitrosaminen aus Lebensmitteln täglich, gegenüber denen aus Ballons aber nur gelegentlich exponiert ist, resultiert aus den gemessenen Werten nach Meinung des Instituts keine schwerwiegende Gesundheitsgefährdung. Die nachgewiesenen hohen Gehalte an N-Nitrosaminen hält das BfR aber für vermeidbar, die daraus resultierende Belastung für nicht akzeptabel. Einzelne, sehr hohe Werte sind gesundheitlich nicht unbedenklich.

Das Institut schlägt vor, die Bedarfsgegenständeverordnung dahingehend zu ändern, dass die Freisetzung von N-Nitrosaminen aus Luftballons unter der Nachweisbarkeitsgrenze bzw. nur in einer nach dem Stand der Technik unvermeidbaren Menge erfolgen darf. Hersteller sind aufgefordert Vulkanisationsbeschleuniger einzusetzen, die nicht in kanzerogene Nitrosamine umgewandelt werden.

## Anlass

Bei der Herstellung von Produkten aus Natur- oder Synthetikautschuk werden Dithiocarbamate und Thiurame als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet, die während des Vulkanisationsprozesses in N-Nitrosamine und nitrosierbare Amine umgewandelt werden können. Je nach verwendetem Derivat werden hierbei verschiedene Alkylnitrosamine und Alkylamine gebildet. Bei der Studie des niederländischen Inspectorate for Health Protection and Veterinary Public Health wurde die Migration von insgesamt 13 N-Nitrosaminen aus 57 verschiedenen Gummi-Luftballons untersucht. Die Abgabe folgender Verbindungen wurde nachgewiesen:

- Dimethylnitrosamin (NDMA),
- Diethylnitrosamin (NDEA),
- Dibutylnitrosamin (NDBA),
- N-Nitrosodibenzylamin (NDBzA),
- N-Nitrosodiisononylamin (NDiNA),

- N-Nitrosodiisodecylamin (NDdiDA),
- N-Nitrosomorpholin (NDMOR)

Die Bestimmung der Nitrosamine und nitrosierbaren Stoffe wurde nach EN 12868 durchgeführt (Child use and care articles. Methods for determining the release of N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from elastomer or rubber teats and soothers, 1999). Die Migrationszeit wurde auf eine Stunde begrenzt, da von einem längeren direkten Schleimhautkontakt nicht ausgegangen werden muss. Der Migrationstest erfolgte mit Ballon-Stücken von 1 cm<sup>2</sup> in nitrithaltigem Speichelsimulanz bei 40 °C. Die Detektionsgrenzen lagen bei 0,5 – 1,7 µg/kg für die verschiedenen Nitrosamine und bei 3,2 – 11 µg/kg für nitrosierbare Substanzen. Bei Versuchen zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden maximale Varianzen von 23,4 % (für NDMA) und 8,7 % (NDBA) bzw. 25,3 % (für zu NDMA nitrosierbare Substanzen) und 16,4 % (für zu NDBA nitrosierbare Substanzen) ermittelt.

Die am häufigsten nachgewiesenen N-Nitrosamine waren NDMA (in 96 % der Proben), NDBA (in 61 % der Proben) und NDiNA (in 16 % der Proben). Bei den übrigen nachgewiesenen N-Nitrosaminen lagen die relativen Häufigkeiten zwischen 2 und 9 %. Aus nitrosierbaren Verbindungen wurden überwiegend NDMA (in 96 % der Proben), NDBA (in 66 % der Proben) und NDiDA (in 20 % der Proben) gemessen. Von NDMA und NDBA wurden außerdem die höchsten Gehalte nachgewiesen, und zwar durchschnittlich 0,08 bzw. 0,06 mg/kg sowie 0,62 bzw. 0,47 mg/kg im Maximalfall. Die Freisetzung von NDMA, NDEA und NDBA aus nitrosierbaren Substanzen betrug maximal 2,82, 2,26 bzw. 4,73 mg pro kg.

Die Summe aller gemessenen N-Nitrosamine lag im Mittel bei 0,13 mg pro kg, und für nitrosierbare Substanzen bei 1,51 mg pro kg Ballonmaterial. Spitzenwerte betragen 0,63 mg Nitrosamine pro kg und 5,73 mg nitrosierbare Substanzen pro kg. Von den deutschen Überwachungsbehörden waren Freisetzungen von 0,69 mg NDMA pro kg und 0,42 mg NDMA-Vorstufen pro dm<sup>2</sup> beanstandet worden. Der Bericht hierzu liegt dem BfR nicht vor. Für die Produkte des gleichen Herstellers traten bei den niederländischen Untersuchungen niedrigere Migrationswerte auf (0,004 bis 0,622 mg NDMA pro kg und 0,62 bis 1,73 mg zu NDMA nitrosierbarer Substanzen pro kg, entsprechend ca. 1,6 bis 4,3 µg pro dm<sup>2</sup>).

Untersuchungen zur Freisetzungsrate von NDMA ergaben, dass bereits nach 5 Minuten NDMA und zu NDMA nitrosierbare Substanz im Migrat vorhanden waren (4 µg NDMA pro kg und 668 µg precursor pro kg). Innerhalb der ersten Stunde waren 45 % der insgesamt migrierten Menge im Simulanz nachweisbar. Um die dynamischen Prozesse während das Ablutschen der Ballons durch Kinder besser zu simulieren, wurden zusätzlich Migrationsexperimente in einem Ultraschallbad durchgeführt. Nach 30 Minuten war der NDMA-Gehalt im Speichelsimulanz unter Ultraschall doppelt so hoch und für nitrosierbare Substanzen um ca. ein Drittel höher als in den Versuchen ohne Ultraschall-Behandlung der Proben.

## Ergebnis

In der zu bewertenden Studie lag die Summe aller gemessenen N-Nitrosamine im Mittel bei 0,13 Milligramm pro Kilogramm (mg/kg) sowie bei 1,51 mg nitrosierbaren Substanzen pro kg Ballonmaterial. Spitzenwerte waren 0,63 mg N-Nitrosamine und 5,73 mg nitrosierbare Substanzen pro kg Material. Aus diesen Daten hat das BfR eine Abschätzung der Exposition als worst case scenario auf der Basis der für die einzelnen N-Nitrosamine gemessenen, maximal migrierten Mengen vorgenommen. Es wird eine flächenbezogene Vorgehensweise gewählt, und davon ausgegangen, dass ein Kilogramm Luftballon einer Fläche von 400 dm<sup>2</sup> entspricht, eine Expositionsfläche von 10 cm<sup>2</sup> vorliegt und dass die gesamte migrierfähige Menge an N-Nitrosaminen bzw. nitrosierbaren Vorstufen aufgenommen wird. Bei diesen Annahmen ergeben sich die in der Tabelle 1 aufgeführten Aufnahmemengen, die daraus abgeleitete maximale Exposition für Dimethylnitrosamin betrug 0,155 µg, für die Summe der

Nitrosamine 0,158 µg pro Tag. Diese worst-case-Aufnahme liegt in der selben Größenordnung wie die Aufnahme aus Lebensmitteln (0,2 (Frauen) bis 0,3 (Männer) µg N-Nitrosamine pro Tag). Allerdings handelt es sich bei der Aufnahme von N-Nitrosaminen aus Luftballons nicht, wie bei Lebensmitteln, um eine ständige Aufnahme: Der Verbraucher ist nur gelegentlich exponiert, der geschätzten Aufnahmemenge liegt eine worst-case-Betrachtung zugrunde. Eine schwerwiegende Gesundheitsgefährdung sieht das BfR deshalb nicht.

Die hohen Gehalte an N-Nitrosaminen in Luftballons sind nach dem Stand der Technik aber vermeidbar und die daraus resultierenden N-Nitrosamin-Belastungen deshalb unvermeidbar. Das BfR schlägt vor, die Bedarfsgegenständeverordnung in der Weise zu ändern, dass nicht nur Sauger, sondern auch Luftballons und andere Bedarfsgegenstände der Sonderkategorie der Empfehlung XXI vom Verbot des § 5 der Verordnung erfasst werden. Dies würde bedeuten, dass bei der Herstellung Verfahren nicht angewendet werden dürfen, die bewirken, dass aus Luftballons N-Nitrosamine oder in N-Nitrosamine umsetzbare Stoffe in eine Speichellösung in einer Menge abgegeben, die mit einer entsprechenden Methode nachweisbar ist. Als Alternative wäre eine spezifische flächenbezogene Begrenzung für Luftballons akzeptabel. Aus Überlegungen zur Exposition und nach dem Stand der Technik ließe sich eine Begrenzung von 0,5 µg N-Nitrosaminen und 5 µg N-nitrosierbaren Stoffen pro dm<sup>2</sup> ableiten.

Das frühere Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) hat bereits wiederholt zu Nitrosaminen und nitrosierbaren Substanzen in Luftballons Stellung genommen. Im April 2002 wurde eine Risikobewertung vorgenommen ([http://www.bfr.bund.de/cms/detail.php?template=internet\\_de\\_index\\_js](http://www.bfr.bund.de/cms/detail.php?template=internet_de_index_js)); Handlungsoptionen zur gesetzlichen Regelung von Nitrosaminen in Luftballons wurden aufgezeigt.

### **Begründung**

Die meisten N-Nitrosamine sind genotoxisch und im Tierversuch krebserzeugend. Nach Aktivierung der N-Nitrosamine durch Cytochrom-P-450 abhängige Monooxygenasen entstehen reaktive Metabolite, die an die DNA binden können. N-Nitrosoverbindungen zeichnen sich durch eine ausgeprägte Organspezifität bezüglich der Tumorentstehung aus. N-Nitrosamine können unter bestimmten Bedingungen – wie z.B. im sauren Milieu des Magens – auch aus nitrosierbaren Vorstufen (meist aliphatischen sekundären Aminen) gebildet werden.

### **Exposition**

Experimentelle Ergebnisse aus Versuchen zur Ermittlung der tatsächlichen Exposition mit N-Nitrosaminen aus Luftballons liegen dem BfR nicht vor. Eine Abschätzung der Exposition erfolgt hier als worst case scenario auf der Basis der für die einzelnen N-Nitrosamine gemessenen, maximal migrierten Mengen. Es wird eine flächenbezogene Vorgehensweise gewählt und davon ausgegangen, dass ein Kilogramm Luftballon einer Fläche von 400 dm<sup>2</sup> entspricht, eine Expositionsfläche von 10 cm<sup>2</sup> vorliegt und dass die gesamte migrierfähige Menge an N-Nitrosaminen bzw. entsprechenden Vorstufen aufgenommen wird. Bei diesen Annahmen ergeben sich die in der Tabelle 1 aufgeführten Aufnahmemengen.

Bei amtlichen Untersuchungen von Luftballons waren in der Vergangenheit in verschiedenen deutschen Bundesländern wiederholt migrierfähige Gehalte von N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Anteilen unter vergleichbaren Bedingungen wie in der niederländischen Studie (einstündiger Kontakt bei 40 °C mit einer Prüflösung) gemessen worden. Dem BfR bisher bekannt gewordene maximale Migrationswerte sind 273 µg NDMA pro kg Bedarfsgegenstand, 2394 µg NDEA pro kg, 61 µg NDBzA pro kg und 3084 µg Nitrosodibutylamin pro kg.

**Tabelle 1: Maximale Migrationen und Expositionen**

	N-Nitrosamin			Precursor		
	maximal migriert mg/kg	µg/dm <sup>2</sup>	Aufnahme aus µg/10 cm <sup>2</sup>	maximal migriert mg/kg	µg/dm <sup>2</sup>	Aufnahme aus µg/10 cm <sup>2</sup>
<b>NDMA</b>	0,62	1,55	0,155	2,82	7,05	0,705
<b>NDEA</b>	0,07	0,18	0,018	2,26	5,65	0,565
<b>NDBA</b>	0,47	1,18	0,118	4,73	11,83	1,183
<b>NDBzA</b>	0,06	0,15	0,015	0,66	1,65	0,165
<b>NDiNA</b>	0,19	0,48	0,048	0,18	0,45	0,045
<b>NDiDA</b>	0,04	0,10	0,010	0,60	1,50	0,150
<b>NDMOR</b>	0,01	0,03	0,003	-	-	-
<b>Produkt*</b>	0,63	1,58	0,158	5,73	14,33	1,433

\* Höchste Belastung eines Luftballons mit N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Substanzen

Je nach verwendetem Vulkanisationsbeschleuniger migrierten Nitrosamine und Vorstufen sowohl in unterschiedlicher Kombination als auch in unterschiedlichen Mengen. Die höchste Belastung im Produkt entspricht daher nicht der Summe der maximalen Migration einzelner N-Nitrosamine bzw. deren Vorstufen.

Neben einer möglichen Exposition mit N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Substanzen aus Luftballons sind weitere Quellen von Bedeutung. Hierzu zählt neben dem Passivrauchen vor allem die Aufnahme über die Nahrung, die für Frauen schätzungsweise bei 0,2 µg N-Nitrosaminen pro Tag und für Männer bei 0,3 µg N-Nitrosaminen pro Tag liegt (Ernährungsbericht der Deutschen Gesellschaft für Ernährung, 1988). Der überwiegende Anteil wird dem NDMA zugeordnet, NDEA und NDBA werden nach diesen Informationsquellen aus Nahrungsmitteln nicht aufgenommen. Für Säuglinge und Kleinkinder ist außerdem die mögliche Aufnahme aus Saugern und Nuckeln zu berücksichtigen ([http://www.bfr.bund.de/cms/detail.php?template=internet\\_de\\_index\\_js](http://www.bfr.bund.de/cms/detail.php?template=internet_de_index_js)).

### **Risikocharakterisierung und Gefährdungspotential**

NDMA (CAS-Nr. 62-75-9), NDEA (CAS-Nr. 55-18-5), NDBA (CAS-Nr. 924-16-3) und NDMOR (CAS-Nr. 59-89-2) sind als krebserzeugende Arbeitsstoffe in Kategorie 2 eingestuft (Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen, anzusehen sind, weil durch hinreichende Ergebnisse aus Langzeit-Tierversuchen oder Hinweise aus Tierversuchen und epidemiologischen Untersuchungen davon auszugehen ist, dass sie einen nennenswerten Beitrag zum Krebsrisiko leisten, MAK-Liste 2003). Arbeitnehmer dürfen gemäß § 15a der Gefahrstoffverordnung diesen Stoffen nicht ausgesetzt sein. Nach § 35 der Gefahrstoffverordnung sind Zubereitungen von  $\geq 0,0001$  % (1 ppm, 1 mg/kg) dieser Substanzen als krebserzeugend anzusehen. Diese Zubereitungen dürfen ferner nicht an den privaten Endverbraucher abgegeben werden (Anhang zu § 1 Abschnitt 20, Chemikalien-Verbotsverordnung).

Spezielle Regelungen gelten für Sauger und Nuckel: Gemäß Anlage 4 zu § 5 der Bedarfsgegenständeverordnung dürfen bei der Herstellung von Beruhigungs- und Flaschensaugern aus Elastomeren oder Gummi keine Verfahren verwendet werden, die bewirken, dass aus den Saugern N-Nitrosamine oder in N-Nitrosamine umsetzbare Stoffe in eine Speichellösung in einer Menge abgegeben werden, die mit einer in Anlage 10 Nr. 6 beschriebenen Methode nachweisbar sind. Das bedeutet, dass der maximale Gehalt migrierter N-Nitrosamine 10 µg/kg Gummiteil, die Gesamtheit aller nitrosierbarer Stoffe im Migrat 100 µg/kg Gummiteil nicht überschreiten darf.

Für Luftballons gilt die *Empfehlung XXI Bedarfsgegenstände auf Basis von Natur- und Synthesekautschuk* des BgVV. Hiernach ist für Bedarfsgegenstände der Sonderkategorie, zu denen auch Luftballons gehören, der Richtwert von 10 µg/kg N-Nitrosamine pro kg Bedarfsgegenstand einzuhalten. Für die Abgabe von nitrosierbaren Stoffen aus Luftballons gilt eine flächenbezogene Begrenzung von 5 µg/dm<sup>2</sup>.

Bei genotoxischen Stoffen kann grundsätzlich auch für niedrige Aufnahmemengen ein kanzerogenes Risiko nicht ausgeschlossen werden. In Tierversuchen konnte für die lebenslange tägliche Aufnahme über das Trinkwasser von 0,5 µg NDEA pro kg Körpergewicht ein zusätzliches Risiko von 0,25 % für die Auslösung von Lebertumoren nachgewiesen werden. Allerdings können diese Ergebnisse nicht direkt auf den Menschen und die Expositionsbedingungen aus Luftballons übertragen werden.

Es ist davon auszugehen, dass von einer Exposition mit N-Nitrosaminen aus Luftballons überwiegend Kinder betroffen sind. Sie stellen vermutlich sogar eine besonders empfindliche Gruppe dar, denn aus Untersuchungen mit Ratten zum Einfluss des Alters bei Expositionsbeginn mit NDEA ist eine um den Faktor 6 höhere Empfindlichkeit gegenüber der hepato-kanzerogenen Wirkung von NDEA nachgewiesen, wenn die Tiere bei Beginn der Behandlung jünger waren.

### **Bewertung**

Bei vielen N-Nitrosaminen handelt es sich um genotoxische Kanzerogene. Insbesondere die Substanzen NDMA, NDEA und NDBA sind in fast allen untersuchten Tierspezies wirksam, so dass man davon ausgehen muss, dass sie auch beim Menschen krebserzeugend wirken.

Die niederländische Untersuchung verdeutlicht, dass bereits innerhalb kurzer Zeit relevante Mengen an N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Substanzen aus Luftballons migrieren können. Auch scheinen dynamische Prozesse, wie sie beim Ablutschen von Luftballons stattfinden, die Migration zu begünstigen. Legt man die *Empfehlung XXI Bedarfsgegenstände auf Basis von Natur- und Synthesekautschuk* des BfR zugrunde, dann weisen 53 von 57 Luftballons N-Nitrosamingehalte über 10 µg/kg auf, 9 von 57 würden den flächenbezogenen Richtwert von 5 µg/dm<sup>2</sup> für nitrosierbare Substanzen überschreiten, wenn man die massebezogenen Angaben auf flächenbezogene Werte umrechnet. Damit entspricht die Mehrzahl der untersuchten Luftballons nicht der Empfehlung XXI. Bei einem expositionsbezogenen Vergleich, den das BgVV vorgenommen hat, wurde abgeschätzt, dass ein Luftballon mit einem Gehalt von 400 µg/kg N-Nitrosamin vermutlich keine höhere N-Nitrosaminexposition nach sich zieht als ein Sauger, der den Anforderungen der Bedarfsgegenständeverordnung entspricht. Die vom niederländischen Inspectorate for Health Protection and Veterinary Public Health gemessenen Werte für die Migration von Nitrosaminen und nitrosierbaren Substanzen liegen bei 3 von 57 Proben über 400 µg/kg Gummi. Nach Auffassung des BfR sind Luftballons, bei denen ein Wert von 400 µg/kg Gummi N-Nitrosamine überschritten wurde, gesundheitlich nicht unbedenklich.

Nach Anhang II der Richtlinie über die Sicherheit von Spielzeug gehört zu den wesentlichen Sicherheitsanforderungen für Spielzeug, dass es bezüglich chemischer Merkmale gesundheitlich unbedenklich ist. In Spielzeug dürfen keine gefährlichen Stoffe und Zubereitungen im Sinne der Richtlinie 67/548/EWG und 88/379/EWG in solchen Mengen enthalten sein, die für Kinder bei Gebrauch des Spielzeugs gesundheitlich nicht unbedenklich sind. In allen Fällen, in denen der Wert von 400 µg/kg überschritten wurde, liegt nach Auffassung des BfR ein Verstoß gegen diese Anforderungen und damit ein Verstoß gegen die Verordnung über die Sicherheit von Spielzeug vor.

In Ergänzung der vorstehenden Überlegungen ist generell zu fordern, dass bei genotoxischen Kanzerogenen, bei denen in der Regel kein Schwellenwert angenommen werden kann, die Exposition nach dem Stand der Technik zu minimieren ist. Die hier diskutierten hohen Gehalte an N-Nitrosaminen in Luftballons sind nach dem Stand der Technik vermeidbar und daher nicht akzeptabel.

### **Maßnahmen**

Bereits in seiner Stellungnahme vom April 2002 hat das BgVV folgende Maßnahmen zur Regulierung von N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Substanzen in Luftballons vorgeschlagen, die nach wie vor aktuell sind:

Im Hinblick auf den vorsorglichen gesundheitlichen Verbraucherschutz lässt sich § 30 LMBG häufig nur schwer heranziehen. Es wird deshalb vorgeschlagen, die Bedarfsgegenständeverordnung in der Weise zu ändern, dass nicht nur Sauger, sondern auch Luftballons und andere Bedarfsgegenstände der Sonderkategorie der Empfehlung XXI vom Verbot des § 5 der Verordnung erfasst werden.

Die Thematik ist seinerzeit auch in der Kunststoff-Kommission des BgVV erörtert worden. Dabei wurde der oben genannte Vorschlag nachdrücklich unterstützt. Insbesondere die Vertreter der Landesbehörden wiesen auf die Notwendigkeit rechtsverbindlicher Regelungen für die Abgabe von N-Nitrosaminen und in N-Nitrosamine umsetzbaren Stoffen für Spielzeug aus Kautschuk hin, da die für Spielzeug geltenden Rechtsvorschriften dieses Problem bisher nicht berücksichtigen. Bei den Untersuchungen im Rahmen der amtlichen Überwachung von Bedarfsgegenständen wurden immer wieder sehr hohe Abgabewerte insbesondere bei Luftballons festgestellt. Eine Regelung dieses Problems auf europäischer Ebene ist derzeit nicht absehbar. Beim Normungsvorhaben "Safety of Toys - Organic Chemical Compounds" sind N-Nitrosamine und nitrosierbare Stoffe nicht im Mandat der EU-Kommission enthalten. Deshalb sind auch im Normentwurf EN 71 Teil 9 keine derartigen Anforderungen vorgesehen. Aus den Beratungen der Kunststoffkommission hatte sich folgender Regulierungsvorschlag ergeben:

*In die Bedarfsgegenständeverordnung werden die Richtwerte der Empfehlung XXI für die Abgabe von N-Nitrosaminen und N-nitrosierbaren Stoffen für Spielzeug und Luftballons aus Natur- und Synthesekautschuk aufgenommen, d.h. 0,01 mg N-Nitrosamine und 0,1 mg N-nitrosierbare Stoffe pro kg Elastomer. Davon abweichend sollte die Abgabe von N-nitrosierbaren Stoffen aus Luftballons flächenbezogen auf 0,005 mg/dm<sup>2</sup> begrenzt werden. Die Prüfung erfolgt nach 1-stündigem Kontakt bei 40 °C mit dem Speichelsimulanz gemäß Anlage 10 Nr. 6 der Bedarfsgegenständeverordnung.*

Eine Alternative für Luftballons wäre eine spezifische flächenbezogene Regulation, die auch den Stand der Technik berücksichtigt. Dabei wäre folgendes zu berücksichtigen:

1. Die flächenbezogene Migration muss kleiner als 0,1 µg N-Nitrosamin pro 10 cm<sup>2</sup> sein, um einen vergleichbaren Sicherheitsstandard wie bei Saugern einzuhalten.
2. Der Stand der Technik bei der Herstellung von Luftballons muss berücksichtigt werden.
3. Ziel muss die Minimierung der Exposition der Verbraucher sein.

Aus diesen Überlegungen ließe sich eine Begrenzung von 0,5 µg N-Nitrosamin und 5 µg N-nitrosierbare Stoffe pro dm<sup>2</sup> ableiten. Wendet man diese Begrenzung auf die Produkte der

holländischen Studie an, so zeigt es sich, dass 44 (bezüglich N-Nitrosaminen) bzw. 48 (bezüglich N-nitrosierbaren Stoffen) von 57 Produkten die Anforderungen erfüllen.

In technologischer Hinsicht hat sich in den letzten Jahren eine Entwicklung hin zu der Verwendung von Vulkanisationsbeschleunigern ergeben, aus denen sich bei der Gummiherstellung weniger gefährliche N-Nitrosamine wie z.B. das Dibenzylnitrosamin bilden. Im Arbeitsbereich fördert man den Einsatz von weniger gefährlichen Ersatzstoffen (TRGS 552). So gilt das Beschäftigungsverbot des § 15a der Gefahrstoffverordnung nur für bestimmte N-Nitrosamine wie z.B. NDMA, NDEA und NDBA, die weniger gefährlichen N-Nitrosamine (z.B. Dibenzylnitrosamin) sind von diesem Verbot ausgenommen. Es wird vorgeschlagen, die Wirtschaft aufzufordern, bei der Produktion von Bedarfsgegenständen entsprechend der TRGS 552 auf die Verwendung weniger gefährlicher Vulkanisationsbeschleuniger umzustellen. Wenn sich dieser Weg als gangbar erweist, bestünde die Möglichkeit, die Bedarfsgegenständeverordnung dergestalt zu ändern, dass nur noch die Verwendung "sicherer" Amine gestattet wird, so dass keine krebserzeugenden N-Nitrosamine gebildet werden. Das setzt allerdings auch eine Änderung der Richtlinie 93/11/EWG der Kommission vom 15. März 1993 über die Freisetzung von N-Nitrosaminen und N-nitrosierbaren Stoffen aus Flaschen- und Beruhigungssaugern aus Elastomeren oder Gummi voraus. Das wäre ein erheblicher Fortschritt in den Bemühungen des gesundheitlichen Verbraucherschutzes, die Exposition von Verbrauchern, insbesondere von Kindern, mit krebserzeugenden Stoffen zu verringern.

### **Addendum**

Auf der Sitzung der Kunststoffkommission im November 2003 wurde vom Chemischen Landes- und Veterinäruntersuchungsamt Münster darauf hingewiesen, dass ein weiteres, bislang nicht in Luftballons vorgefundenes N-Nitrosamin (Diisobutylnitrosamin) sowie das entsprechende Amin Diisobutylamin in Luftballonproben identifiziert wurde. Für dieses N-Nitrosamin liegen nur vereinzelte ältere toxikologische Untersuchungen vor, die ebenfalls auf ein genotoxisches und kanzerogenes Potential hindeuten.

### **Literatur**

Berger MR, Schmähl D, Zerban H. Combination experiments with very low doses of three genotoxic nitrosamines with similar organotropic carcinogenicity in rats. *Carcinogenesis* 8, 1987, 1635-1643

BGVO: Bedarfsgegenständeverordnung, Bundesgesetzblatt I, Nr. 20: 866-902, 1992 in der Fassung vom 7.1.1998, Bundesgesetzblatt I, Nr. 1: 6-36, 1998.

BgVV 1999. Empfehlung XXI. Bedarfsgegenstände auf Basis von Natur- und Synthesekautschuk, Stand vom 01.06.1999, <http://www.bgvv.de>

ECETOC European Centre for Ecotoxicology. Human exposure to N-nitrosamines, their effects, and a risk assessment for N-nitrosodiethanolamine in personal care products. ECETOC Technical Report No 41 41, 1990, 1-111

GefStoffV: Gefahrstoffverordnung, Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen, Bundesgesetzblatt I, 1999 in der Fassung vom 20.7.2000, Bundesgesetzblatt I S. 1045, 2000

Herron DC, Shank RC. Methylated purines in human liver DNA after probable dimethylnitrosamine poisoning. *Cancer Res* 40, 1980, 3116-3117

Janzowski C, Hemm I, Eisenbrand G. Organische Verbindungen/N-Nitrosamine. Handbuch Umweltmedizin, Hrsg. Wichmann, Schlipkötter, Füllgraf, 2000, 1-30

Inspectorate for Health Protection and Veterinary Public Health (2003) Report ND1TOYO1/01, *Migration of Nitrosamines and Nitrosatable Substances from Balloons*

Lehrbuch der Toxikologie, H. Marquardt und S.G. Schäfer, BI Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 2003

Lijinsky W, Reuber MD, Riggs CW. Carcinogenesis by combinations of N-nitroso compounds in rats. *Food Chem Toxicol* 21, 1983, 601-605

MAK 2001. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten (Maximale Arbeitskonzentrationen), 1.-33. Lieferung 2001, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Deutsche Forschungsgemeinschaft. Wiley-VCH, Weinheim

Parsa I, Friedman S, Cleary CM. Visualization O6-methylguanine in target cell nuclei of dimethylnitrosamine -treated human pancreas by a murine monoclonal antibody. *Carcinogenesis* 8, 1987, 839-846

Peto R, Gray R, Brantom P, Grasso P. Nitrosamine carcinogenesis in 5120 rodents: chronic administration of sixteen different concentrations of NDEA, NDMA, NPYR and NPIP in the water of 4440 inbred rats, with parallel studies on NDEA alone of the effect of age of starting (3, 6 or 20 weeks) and of species (rats, mice or hamsters). In: N-Nitroso compounds: occurrence, biological effects and relevance to human cancer. *IARC Sci Publ* 57, 1984, 627-665

Peto R, Gray R, Brantom P, Grasso P. Effects on 4080 rats of chronic ingestion of N-nitrosodiethylamine: a detailed dose-response study. *Cancer Res* 51, 1991, 6415-6451

Preussmann R, Spiegelhalder B, Wacker C-D. Präventionsmaßnahmen zur Verringerung der Nitrosaminexposition in der Gummiindustrie. *ErgoMed* 13, 1989, 64-66

Richtlinie 93/11/EWG der Kommission vom 15. März 1993 über die Freisetzung von N-Nitrosaminen und N-nitrosierbaren Stoffen aus Flaschen- und Beruhigungssaugern aus Elastomeren oder Gummi. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* Nr. L 93/37

Technische Regeln für Gefahrstoffe, TRGS 102, Technische Richtkonzentrationen für gefährliche Stoffe, *Bundesarbeitsblatt* 6/1992, 46-57

Technische Regeln für Gefahrstoffe, TRGS 552, N-Nitrosamine, *Bundesarbeitsblatt* 3/96, 65-69 zuletzt geändert *Bundesarbeitsblatt* 9/1998, 79

Tricker AR, Pfundstein B, Theobald E, Preussmann R, Spiegelhalder B. Mean daily intake of volatile N-nitrosamines from foods and beverages in West Germany in 1989-1990 *Food Chem Toxicol* 29, 1991, 729-732

Wacker C-D, Spiegelhalder B, Börzsöny M, Brune G, Preussmann R. Prevention of exposure to N-nitrosamines in the rubber industry: New vulcanization accelerators based on "safe" amines. *IARC Sci Pub* 84, 1987, 370-374