

Risikobewertung von N-Nitrosaminen in Luftballons

Stellungnahme vom 11. April 2002

1. Problem

Zur Herstellung von Bedarfsgegenständen auf Basis von Natur- und Synthetikgummi werden verschiedene Ausgangsstoffe und Additive benötigt. Dazu gehören auch Vulkanisationsbeschleuniger aus der Gruppe der Dithiocarbamate und Thiurame, die beim Vulkanisationsprozess in N-Nitrosamine und nitrosierbare Amine umgewandelt werden. In amtlichen Untersuchungen von Luftballons sind in den letzten Jahren wiederholt hohe migrierfähige Gehalte von N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Aminen festgestellt worden. Im einzelnen wurden folgende Verbindungen gefunden: Dimethylnitrosamin, Diethylnitrosamin, Dibutylnitrosamin sowie die Amine, die diese Nitrosamine bilden können. Im folgenden werden eine gesundheitliche Bewertung dieser Gehalte vorgenommen sowie Maßnahmen des vorsorglichen gesundheitlichen Verbraucherschutzes vorgeschlagen. Basis einer gesundheitlichen Bewertung ist zum einen die toxische Potenz, die aus Tierversuchen abgeleitet werden kann, und zum anderen die Abschätzung der Exposition. Daneben sind u.a. weitere Aspekte wie Speziesunterschiede und bei Kindern z.B. die besondere Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Noxen zu berücksichtigen.

2. Ergebnis

Bei der Herstellung von Luftballons auf Kautschukbasis können aus den dabei verwendeten Vulkanisationsbeschleunigern N-Nitrosamine und nitrosierbare Amine entstehen. Die meisten N-Nitrosamine sind als genotoxische Kanzerogene anzusehen. Für derartige Substanzen ist zu fordern, dass die Exposition der Verbraucher nach dem Stand der Technik zu minimieren ist. Nach der Empfehlung XXI des BgVV sind bei Luftballons folgende Richtwerte einzuhalten: 10 µg/kg N-Nitrosamine, 5 µg/dm² nitrosierbare Amine. Bei amtlichen Untersuchungen wurden in einigen Fällen erheblich höhere migrierfähige Gehalte an Dimethyl-, Diethyl- und Dibutylnitrosamin gefunden.

Nach Auffassung des BgVV liegt bei Luftballons, bei denen ein Wert von 400 µg/kg N-Nitrosamine überschritten wurde, ein Verstoß gegen die Verordnung über die Sicherheit von Spielzeug vor, nach welcher der Gebrauch von Spielzeug gesundheitlich unbedenklich sein muss. Bei migrierfähigen Gehalten ab 1000 µg/kg entsprechen die Migrate Zubereitungen von N-Nitrosaminen von $\geq 0,0001\%$ (1 ppm, 1 mg/kg), die nach dem Chemikalienrecht nicht an den privaten Endverbraucher abgegeben werden dürfen. Die Exposition durch derartige Luftballons könnte der N-Nitrosaminbelastung durch Lebensmittel gleichkommen. In Anbetracht der in diesem Falle besonders empfindlichen Risikogruppe Kinder und der in Tierversuchen beobachteten Additivität der krebserzeugenden Wirkung kann eine Eignung zur Schädigung der Gesundheit nicht ausgeschlossen werden.

Das BgVV vertritt die Auffassung, dass die migrierfähigen Gehalte von N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Stoffen nach dem Stand der Technik entsprechend den Anforderungen der Empfehlung XXI des BgVV zu minimieren sind. Da diese Empfehlung offensichtlich vielfach nicht eingehalten wird, halten wir eine gesetzliche Regelung für erforderlich. Dieser Forderung hat sich auch die Kunststoffkommission nachdrücklich angeschlossen. Darüber hinaus halten wir es für erforderlich, die Wirtschaft zur Substitution von problematischen Vulkanisationsbeschleunigern durch solche auf der Basis sogenannter "sicherer Amine" zu drängen, bei deren Verwendung keine krebserzeugenden N-Nitrosamine und deren Präkursoren gebildet werden.

3. Begründung

3.1 Risikoabschätzung

3.1.1 Agens

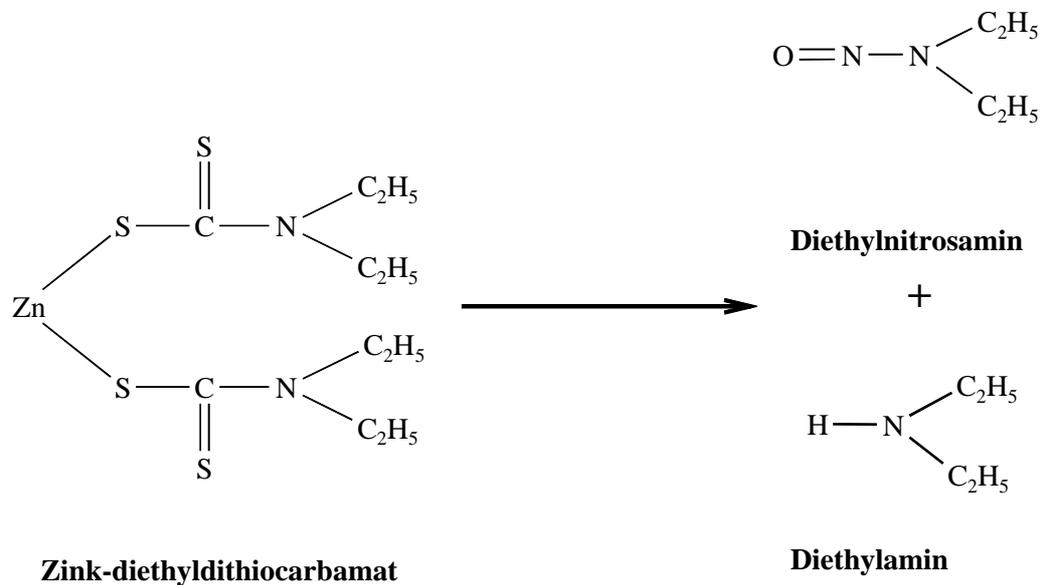


Bild 1: Bildung von Diethylnitrosamin und Diethylamin aus Zink-diethyldithiocarbamat

Bei der Verwendung von Dithiocarbamaten und Thiuramen als Vulkanisationsbeschleunigern kommt es zur Bildung von N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Aminen (siehe Bild 1). Je nach verwendetem Derivat werden unterschiedliche Alkylnitrosamine und Alkylamine gebildet. Bei den Untersuchungen in den Bundesländern sind hohe Gehalte folgender Verbindungen festgestellt worden: Dimethylnitrosamin, Diethylnitrosamin, Dibutylnitrosamin sowie die Amine, die diese Nitrosamine bilden können (siehe Bild 2).



Bild 2: Dimethylnitrosamin und Dibutylnitrosamin

Wie die meisten N-Nitrosamine sind auch diese hier zu bewertenden Substanzen genotoxisch und im Tierexperiment krebserzeugend. Die N-Nitrosamine gehören zu den in der Toxikologie am intensivsten bearbeiteten Stoffklassen. Insbesondere das Dimethyl- und das Diethylnitrosamin haben in zahllosen Studien als Modellsubstanz gedient. N-Nitrosamine müssen metabolisch durch Cytochrom-P-450-Monooxygenasen aktiviert werden, wobei für die verschiedenen Substanzen unterschiedliche Isoenzyme von Bedeutung sind, im Falle des

Dimethyl- und Diethylnitrosamins ist es das CYP2E1-Isoenzym. Die gebildeten reaktiven Intermediate reagieren mit der DNA im jeweiligen Zielorgan unter Bildung spezifischer DNA-Addukte.

Ebenfalls zahlreiche Veröffentlichungen liegen zum Thema der nitrosierbaren Präkursoren der N-Nitrosamine vor. Dabei handelt es sich vor allem um aliphatische sekundäre Amine, die unter bestimmten Bedingungen, wie sie z.B. im Verdauungstrakt von Versuchstieren und des Menschen vorkommen, in Gegenwart nitrosierender Agenzien zu N-Nitrosaminen umgesetzt werden.

Ein Charakteristikum der N-Nitrosamine ist ihre ausgeprägte Organspezifität der krebserzeugenden Wirkung, die von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird: chemische Struktur des N-Nitrosamins, Spezies, Applikationsart, Dosis, Expositionsdauer. Bevorzugte Zielorgane der hier zu bewertenden Substanzen Dimethylnitrosamin, Diethylnitrosamin und Dibutylnitrosamin sind Leber, Niere, Speiseröhre, Respirationstrakt und Harnblase. Da die N-Nitrosamine in praktisch allen Spezies Tumoren induzieren können (nachgewiesen in über 40 Tierspezies), ist anzunehmen, dass sie auch beim Menschen krebsauslösend wirken. Ein spezifisches promutagenes DNA-Addukt (O^6 -Methylguanin) wurde in humaner Leber nach tödlicher Vergiftung mit Dimethylnitrosamin gefunden, dasselbe Addukt fand sich auch in humanen Pankreaszellen nach Exposition *in vitro*. Diese experimentellen Befunde belegen, dass auch menschliche Gewebe in der Lage sind, das Dimethylnitrosamin zu aktivieren. Epidemiologische Hinweise zur Kanzerogenität von N-Nitrosaminen beim Menschen gibt aus Studien im Zusammenhang mit dem Gebrauch einer bestimmten Kautabakart in den USA.

3.1.2 Exposition

Experimentelle Ergebnisse aus Versuchen zur Ermittlung der Exposition mit N-Nitrosaminen aus Luftballons sind uns nicht bekannt. Es gibt jedoch Ergebnisse aus Migrationsexperimenten, die zur Abschätzung der Exposition herangezogen werden können.

Bei amtlichen Untersuchungen von Luftballons in Rheinland-Pfalz und Mecklenburg-Vorpommern wurden migrierfähige Gehalte von N-Nitrosaminen und nitrosierbaren Anteilen mit der Methode der Empfehlung XXI des BgVV (einstündiger Kontakt bei 40 °C mit einer Prüflösung) gemessen. Für Dimethylnitrosamin ergaben sich Migrationswerte zwischen 2 und 273 µg pro kg Bedarfsgegenstand, Diethylnitrosamin wurde nur in einem Fall gefunden (2394 µg pro kg), ebenso das Nitrosodibenzylamin (61 µg/kg), bei Nitrosodibutylamin betragen die Migrationswerte 21, 267 und 1845 µg/kg. In früheren Untersuchungen aus Baden-Württemberg, die dem BgVV zur Beurteilung vorgelegt worden waren, hatten sich ebenfalls Gehalte in dieser Höhe gezeigt (Diethylnitrosamin: 434 und 449 µg/kg; Dibutylnitrosamin 192 und 3084 µg/kg).

Das BgVV vertritt den Standpunkt, dass für die Abschätzung der Exposition aus Luftballons eine flächenbezogene Vorgehensweise adäquat ist, wobei 1 kg Luftballon ca. 400 dm² entspräche. Bei einem Gehalt von 400 µg Diethylnitrosamin pro kg Luftballon wären flächenbezogen also 400 µg / 400 dm² (1 µg / dm²) anzunehmen. Geht man beim Gebrauch eines Luftballons von einer Expositionsfläche von 10 cm² Luftballon aus, und nimmt man als worst-case-Situation an, dass der gesamte N-Nitrosamingehalt aufgenommen würde, so ergäbe sich eine Aufnahme von maximal 0,1 µg Diethylnitrosamin. Es ist zwar nicht anzunehmen, dass beim Gebrauch von einem Luftballon in jedem Fall die gesamte migrierfähige Menge aufgenommen wird, allerdings werden häufig auch mehrere Luftballons benutzt.

Zum Vergleich wurde die Aufnahmemenge abgeschätzt, die sich unter ähnlich ungünstigen Annahmen aus einem Sauger von 10 g ergeben könnte, der den Vorschriften der Bedarfsgegenständeverordnung entspricht. Nimmt man hier einen N-Nitrosamingehalt von 10 µg/kg an und unterstellt zusätzlich ebenfalls, dass der gesamte N-Nitrosamingehalt

aufgenommen würde, ergäbe sich auch hier eine Aufnahme von maximal 0,1 µg N-Nitrosamin. Aus diesem expositionsbezogenen Vergleich lässt sich ableiten, dass ein Luftballon mit einem Gehalt von 400 µg/kg N-Nitrosamin keine höhere N-Nitrosaminexposition nach sich zöge als ein Sauger, der den Anforderungen der Bedarfsgegenständeverordnung entspricht. Erheblich höhere Aufnahmemengen würden sich bei dem Luftballon ergeben, bei dem ein Gehalt von 3084 µg/kg Dibutylnitrosamin gemessen worden war. Hier würde sich unter Verwendung der oben geschilderten angenommenen Expositionsbedingungen eine Aufnahme von 0,8 µg theoretisch ableiten lassen.

Für die Beurteilung derartiger N-Nitrosaminexpositionen aus Spielzeug ist auch von Bedeutung, wie hoch die Belastung mit N-Nitrosaminen aus anderen Quellen, z.B. der Nahrung, ist. Für Erwachsene wurde aus Verzehrdaten des Ernährungsberichtes 1988 der Deutschen Gesellschaft für Ernährung abgeschätzt, dass die Aufnahme 0,2 (Frauen) bis 0,3 (Männer) µg N-Nitrosamine pro Tag beträgt. Der überwiegende Anteil wird dem Dimethylnitrosamin zugeordnet, Diethyl- und Dibutylnitrosamin werden nach diesen Informationsquellen aus Nahrungsmitteln nicht aufgenommen.

Aus den obigen Angaben und Abschätzungen ergäbe sich, dass die Aufnahme von N-Nitrosaminen aus hochbelasteten Luftballons unter ungünstigen Umständen die Aufnahme aus Lebensmitteln übertreffen könnte. Allerdings handelt es sich nicht, wie bei Lebensmitteln, um eine ständige Aufnahme, sondern die Exposition ist nur gelegentlich, sie ist zudem als „worst case“ abgeschätzt.

3.1.3 Gefährdungspotential

Dimethylnitrosamin (CAS-Nr. 62-75-9, N-Nitrosodimethylamin, N,N-Dimethylnitrosamin), *Diethylnitrosamin* (CAS-Nr. 55-18-5, N-Nitrosodiethylamin, N,N-Diethylnitrosamin) und *Dibutylnitrosamin* (CAS-Nr. 924-16-3, N-Nitrosodi-n-butylamin, N,N-Di-n-butylnitrosamin) sind nach dem Chemikalienrecht als krebserzeugend K2 eingestuft (Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten). Die Substanzen gehören zu der Gruppe der besonders gefährlichen krebserzeugenden N-Nitrosamine und damit zu den besonders gefährlichen krebserzeugenden Gefahrstoffen, denen Arbeitnehmer nach § 15a der Gefahrstoffverordnung nicht ausgesetzt sein dürfen. Nach § 35 der Gefahrstoffverordnung sind Zubereitungen von $\geq 0,0001$ % (1 ppm, 1 mg/kg) dieser Substanzen als krebserzeugend anzusehen. Nach dem Anhang zu § 1 Abschnitt 20 der Chemikalien-Verbotsverordnung dürfen Zubereitungen, die diese N-Nitrosamine in dieser Konzentration enthalten, nicht an den privaten Endverbraucher abgegeben werden.

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 unter 10 µg/kg Gummiteil, die Gesamtheit aller nitrosierbarer Stoffe im Migrat 100 µg/kg Gummiteil nicht überschreiten darf. Nach der Empfehlung XXI. Bedarfsgegenstände auf Basis von Natur- und Synthetikgummi des BgVV ist bei Bedarfsgegenständen der Sonderkategorie, zu denen u.a. Luftballons gehören, ebenfalls 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/dm².

Von besonderer Bedeutung im Hinblick auf das kanzerogene Risiko kleiner Dosierungen sind die Dosis-Wirkungsstudien zur kanzerogenen Potenz, die u.a. mit Diethylnitrosamin an mehr als 4000 Ratten durchgeführt wurden, bei denen die Substanzen über das Trinkwasser appliziert wurden (BIBRA-Studie). Aus diesen Experimenten wurde abgeleitet, dass bei niedrigen Dosierungen eine lineare Beziehung zwischen Dosis und kanzerogener Wirkung

besteht und dass kein Hinweis auf eine Schwellendosis existiert. Abgeleitet von Dosis-Wirkungsfunktionen wurde beispielsweise für eine Dosis von 0,01 ppm entsprechend einer Körperdosis von ca. 0,5 µg pro kg Körpergewicht und Tag ein zusätzliches Risiko von 0,25 % für die Auslösung von Lebertumoren bei den Versuchstieren errechnet. Für das Dimethylnitrosamin wurde aus dieser Studie das Lebertumorrisiko mit $0,8 \times 10^{-3}$ für 1 µg pro kg Körpergewicht und Tag abgeleitet. Bei diesen Angaben handelt es sich nicht um eine experimentell ermittelte Inzidenz, sondern um das Ergebnis einer Risikoabschätzung. Auch gelten solche Zahlen natürlich nur für die gegebenen Versuchsbedingungen (lebenslange Exposition) und den untersuchten Rattenstamm, eine direkte Übertragung auf den Menschen ist nicht möglich. Entsprechende Daten für das Dibutylnitrosamin gibt es nicht.

3.1.4 Risikocharakterisierung

In der BIBRA-Studie wurde unter anderem auch der Einfluss des Alters der Ratten bei Expositionsbeginn mit Diethylnitrosamin untersucht. Dabei zeigte sich eine erheblich höhere Empfindlichkeit (Faktor 6) gegenüber der hepatokanzerogenen Wirkung von Diethylnitrosamin, wenn die Tiere bei Beginn der Behandlung jünger waren. Im Hinblick auf die bei Luftballons besonders exponierte Bevölkerungsgruppe der Kinder muss demnach von einer höheren Empfindlichkeit als bei Erwachsenen ausgegangen werden. Nach den Ergebnissen von Kombinationsversuchen an Versuchstieren muss für N-Nitrosamine mit ähnlicher Organotropie mit einer additiven krebserzeugenden Wirkung gerechnet werden.

3.2 Bewertung

Die N-Nitrosamine Dimethylnitrosamin, Diethylnitrosamin und Dibutylnitrosamin sind toxikologisch sehr ähnlich. Aus einer Fülle vorliegender toxikologischer Daten ergibt sich die Einschätzung, dass es sich um genotoxische Kanzerogene handelt. Die Substanzen sind in fast allen untersuchten Tierspezies wirksam, so dass man davon ausgehen muss, dass sie auch beim Menschen krebserzeugend wirken. Sie sind entsprechend dem Chemikalienrecht als K2 eingestuft (Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten). Die Substanzen gehören zu der Gruppe der besonders gefährlichen krebserzeugenden N-Nitrosamine und damit zu den besonders gefährlichen krebserzeugenden Gefahrstoffen, denen Arbeitnehmer nach § 15a der Gefahrstoffverordnung nicht ausgesetzt sein dürfen. Nach § 35 der Gefahrstoffverordnung sind Zubereitungen von $\geq 0,0001$ % (1 ppm, 1 mg/kg) dieser N-Nitrosamine als krebserzeugend anzusehen. Nach dem Anhang zu § 1 Abschnitt 20 der Chemikalien-Verbotsverordnung dürfen Zubereitungen, die diese N-Nitrosamine in dieser Konzentration enthalten, nicht an den privaten Endverbraucher abgegeben werden. Aus der letztgenannten Verbotsvorschrift ergibt sich unseres Erachtens bei Luftballons in Analogie die Einschätzung, dass Produkte, die migrierfähige Anteile von ≥ 1 mg/kg enthalten, den krebserzeugenden Zubereitungen sinngemäß gleichgestellt werden sollten und ebenfalls nicht an den privaten Endverbraucher abgegeben werden dürfen. Das gilt nicht nur für die hier zu bewertenden Substanzen, sondern für die gesamte Gruppe der besonders gefährlichen krebserzeugenden N-Nitrosamine.

Bei einem expositionsbezogenen Vergleich wurde abgeleitet, dass ein Luftballon mit einem Gehalt von 400 µg/kg N-Nitrosamin keine höhere N-Nitrosaminexposition nach sich zöge als ein Sauger, der den Anforderungen der Bedarfsgegenständeverordnung entspricht. Erheblich höhere Aufnahmemengen würden sich bei dem Luftballon ergeben, bei dem ein Gehalt von 3084 µg/kg Dibutylnitrosamin gemessen worden war. Hier würde sich unter Verwendung der oben geschilderten angenommenen Expositionsbedingungen eine Aufnahme von 0,8 µg theoretisch ableiten lassen. Damit würde die Aufnahme von N-Nitrosaminen aus Lebensmitteln übertroffen werden. Allerdings handelt es sich nicht, wie bei Lebensmitteln, um eine ständige Aufnahme, sondern die Exposition ist nur gelegentlich, zudem nur als worst case abgeschätzt. Kinder sind aber im Hinblick auf eine mögliche kanzerogene Wirkung als eine besonders empfindliche Risikogruppe anzusehen, zudem

muss bei den N-Nitrosaminen von einer additiven Wirkung ausgegangen werden. Eine Eignung zur Gesundheitsschädigung kann deshalb nicht ausgeschlossen werden.

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 unserer Auffassung ein eindeutiger Verstoß gegen diese Anforderungen und damit ein Verstoß gegen die Verordnung über die Sicherheit von Spielzeug vor. Vorsorglich sollte jedoch ein Unterschreiten des Richtwerts von 10 µg/kg der Empfehlung XXI angestrebt werden.

Bei dieser Gelegenheit wird zu der Frage Stellung genommen, wie Überschreitungen von Höchstmengen bzw. Richtwerten der BgVV-Empfehlungen im Hinblick auf § 30 LMBG zu bewerten sind. Die BgVV-Empfehlungen sind vom Vorsorgegedanken getragen. Durch die dort festgelegten Werte werden in der Regel nicht die aus toxikologischen Studien abgeleiteten duldbaren Aufnahmemengen ausgeschöpft, vielmehr wird das Prinzip verfolgt, die Exposition der Verbraucher entsprechend dem Stand der Technik auf ein Minimum zu beschränken. Bei Einhalten der BgVV-Empfehlungen kann davon ausgegangen werden, dass die Bedarfsgegenstände gesundheitlich unbedenklich sind. Werden Anforderungen nicht eingehalten, z.B. in der Weise, dass Höchstmengen, Richtwerte oder Migrationswerte überschritten werden, kann daraus keinesfalls ohne weiteres der Schluss gezogen werden, dass die Bedarfsgegenstände gesundheitsschädlich im Sinne von § 30 LMBG sind. Für derartige Bewertungen ist für die jeweilige Substanz die konkrete Exposition aus dem entsprechenden Bedarfsgegenstand abzuschätzen sowie eine toxikologische Risikoabschätzung vorzunehmen. 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. Für die N-Nitrosamine bedeutet das, dass weiterhin die Einhaltung der Empfehlung XXI zu fordern ist.

3.3 Maßnahmen

Die hier diskutierten Gehalte an N-Nitrosaminen in Luftballons sind nach dem Stand der Technik vermeidbar, die daraus resultierenden N-Nitrosaminbelastungen sind daher unvertretbar. 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 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. Aus den Beratungen der Kunststoffkommission des BgVV ergab sich folgender Regulierungsvorschlag:

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/dm² begrenzt werden. Die Prüfung erfolgt nach 1-stündigem Kontakt bei 40 °C mit dem Speichelsimulanz gemäß Anlage 10 Nr. 6 der Bedarfsgegenständeverordnung.

In technologischer Hinsicht hat sich in den letzten Jahren eine Entwicklung hin zu der Verwendung von Vulkanisationsbeschleunigern ergeben, aus denen sich bei der Gummierstellung 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. Dimethylnitrosamin, Diethylnitrosamin und Dibutylnitrosamin, 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.

4. 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

Lehrbuch der Toxikologie, H. Marquardt und S.G. Schäfer, BI Wissenschaftsverlag Mannheim, 1994

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