

Untersuchungen von Verbraucherprodukten bezüglich der Einhaltung chemikalienrechtlicher Regelungen

Jahresbericht 2016

Landesamt für Arbeitsschutz, Verbraucherschutz und Gesundheit des Landes
Brandenburg

Dezernat Gefahrstoffüberwachung



Vorbemerkung

Dieser Bericht gibt einen Überblick über die im Jahr 2016 durch das Dezernat Gefahrstoffüberwachung des LAVG Brandenburg initiierten Beprobungen verschiedener Verbraucherprodukte zur Überprüfung des Gehalts an ausgewählten, hinsichtlich des Inverkehrbringens beschränkter Stoffe oder Stoffgruppen.

Die Beprobung erfolgte auf der Grundlage einer Leistungsvereinbarung mit dem Landeslabor Berlin-Brandenburg und eines abgestimmten Probenahmeplans.

Insgesamt wurden im Jahr 2016 241 Beprobungen von Verbraucherprodukten durchgeführt, wobei 200 Artikel vor-Ort mittels mobiler Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) und 41 Proben mittels verschiedener Analysenverfahren im Labor untersucht wurden. Schwerpunkte der Untersuchungen im Jahr 2016 waren:

- 1,4-Dichlorbenzol in Lufterfrischern
- Ausgewählte Phthalate in Kunststoffprodukten
- die kinematische Viskosität zur Ermittlung der Aspirationsgefahr in Flüssigkeiten
- Benzol, Toluol und 1,2,4-Trichlorbenzol in Klebstoffen und Gummilösungen
- Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) in Klebstoffen und Gummilösungen
- Cadmium in Kunststoff- und Schmuckerzeugnissen
- Blei in Schmuckerzeugnissen
- 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (DEGME) in Lacken und Reinigungsmitteln

Nachfolgend werden für jeden Untersuchungsparameter die Ergebnisse der Beprobungen des Jahres 2016 sowie die gesetzliche Grundlage der Beschränkung und die aus den Untersuchungen abzuleitende weitere Vorgehensweise dargestellt.

1.4-Dichlorbenzol in Lufterfrischern

Gemäß Anhang XVII Nr. 64 der REACH-Verordnung darf ab dem 01. Juni 2015 1.4-Dichlorbenzol als Stoff oder als Bestandteil von Gemischen in einer Konzentration von 1 Gewichtsprozent oder mehr nicht in den Verkehr gebracht oder verwendet werden, wenn der Stoff oder das Gemisch zur Verwendung als Lufterfrischer oder Deodorant in Toiletten, Privathaushalten, Büros oder anderen öffentlich zugänglichen Innenräumen in den Verkehr gebracht oder als solche verwendet werden.

Es wurden insgesamt sechs derartige Produkte in drei verschiedenen Rest- und Sonderpostenmärkten als Proben entnommen und im Labor mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) nach Extraktion bezüglich des Gehaltes an 1.4-Dichlorbenzol untersucht.

In allen Fällen lag der ermittelte Gehalt an 1.4-Dichlorbenzol unter der Bestimmungsgrenze von 0,005 % (50 mg/kg).

Da bei dieser Stichprobe keine Verstöße festgestellt werden konnten, werden bezüglich dieses Parameters weitere Untersuchungen künftig insbesondere bei Vorliegen konkreter Hinweise initiiert.

Ausgewählte Phthalate in Kunststoffprodukten

Gemäß Anhang XIV der REACH-Verordnung dürfen die nachfolgend genannten und als fortpflanzungsgefährdend der Kategorie 1B eingestuften Phthalate ab dem in diesem Anhang genannten Ablaufdatum (21.02.2015) nur noch in den Verkehr gebracht und verwendet werden, wenn sie für einen bestimmten Verwendungszweck zugelassen sind:

Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) CAS-Nr.: 117-81-7, Benzylbutylphthalat (BBP) CAS Nr.: 85-68-7, Dibutylphthalat (DBP) CAS Nr.: 84-74-2 sowie Diisobutylphthalat (DIBP) CAS-Nr.: 84-69-5.

Für die drei erstgenannten Phthalate ist derzeit lediglich eine Verwendung in der Primärverpackung von Arzneimitteln, die unter die Verordnung (EG) Nr. 726/2004, die Richtlinie 2001/82/EG und/ oder die Richtlinie 2001/83/EG fallen, zugelassen. Ziel der Untersuchung war festzustellen, inwieweit diese zulassungspflichtigen Phthalate derzeit in Kunststoffartikeln und Verpackungen noch enthalten sind. Sofern möglich sollte bei positivem Befund ermittelt werden, ob eine Verwendung dieser Phthalate bzw. Herstellung dieser Produkte nach dem genannten Ablaufdatum erfolgte.

Insgesamt wurden 13 Proben auf die Anwesenheit der vier genannten Phthalate untersucht, darunter Vliestapeten (2x), Verpackungen (2x), Schläuche (3x), Kabelisolierungen (2x) sowie jeweils ein Bodenbelag, eine Anti-Rutschmatte und eine Teichfolie. Ferner wurde ein Kunststoffrecyclat beprobt, für welches seitens eines Recyclingunternehmens das Ende der Abfalleigenschaft bzw. der Produktstatus beantragt wurde.

Bei den untersuchten Proben erfolgte zunächst eine Voruntersuchung mittels mobiler RFA hinsichtlich des Chlorgehaltes um festzustellen, ob es sich bei dem Kunststoff um PVC handelt, da für Kunststoffe auf der Basis von PVC die Anwesenheit von Weichmachern (und somit ev. auch von Phthalaten) sehr wahrscheinlich ist. Die Analyse auf die ausgewählten Phthalate erfolgte im Labor mittels Gaschromatographie und Flammenionisationsdetektion (GC-FID) mit Nachweisgrenzen von jeweils 0,01 %.

Von den vier untersuchten zulassungspflichtigen Phthalaten war DEHP nur in den beiden Verpackungsproben zu 15,2 % bzw. 20,6 % nachweisbar. Allerdings waren als Ersatzstoffe für die zulassungspflichtigen Weichmacher andere Phthalate, die nicht der Zulassungspflicht unterliegen, nachweisbar, und zwar Diisononylphthalat (DINP) (6x) im Bereich von 6,4 % bis 29,3 % und bei einer Probe Diisodecylphthalat (DIDP) zu 9,5 %.

Für die beiden DEHP-haltigen Verpackungen wurde ein Inverkehrbringungsverbot ausgesprochen, weil sie außerdem Cadmium weit über dem in Anhang XIV Nr. 23 REACH-VO festgelegten Grenzwert enthielten.

Der Zeitpunkt des Erstinverkehrbringens und der Herstellung der Verpackungen (vor oder nach der Zulassungspflicht für DEHP) konnte nicht mehr sicher recherchiert werden.

Prüfung der Aspirationsgefahr durch Bestimmung der kinematischen Viskosität

Entsprechend den Einstufungskriterien nach Anhang I Teil 3 Nr. 3.10 der CLP-Verordnung ist ein Gemisch als aspirationstoxisch Kategorie 1 einzustufen und u.a. mit dem H-Satz 304 „Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein“ sowie dem Gefahrenpiktogramm GHS 08 zu kennzeichnen, wenn es 10 % oder mehr eines als aspirationstoxisch eingestuften Kohlenwasserstoffs enthält und bei 40 ° C eine kinematische Viskosität von maximal 20,5 mm²/s aufweist. Ferner sind gemäß Anhang II Teil 3 der CLP-Verordnung Verpackungen als aspirationstoxisch eingestufte Produkte mit einem kindergesicherten Verschluss und mit einem tastbaren Gefahrenhinweis (Blindentastsymbol) zu versehen, sofern sie an die breite Öffentlichkeit abgegeben werden.

Es wurden insgesamt sechs Proben bei verschiedenen Inverkehrbringern entnommen, bei denen die Vermutung nahe lag, dass sie die o.g. Anforderungen an Kennzeichnung und Verpackung erfüllen müssten, diese Merkmale jedoch ganz oder teilweise fehlten. Bei den Proben handelte es sich um verschiedene Pflege- und Reinigungsmittel (3x), einen Metalleffektlack, einen Rostversiegler sowie einen Schnellglanz.

Bei drei der entnommenen sechs Proben konnte die kinematische Viskosität bei 40 °C gemäß DIN 51562 Teil 1 ermittelt werden, wobei zwei dieser drei Proben aufgrund ihrer kinematischen Viskosität und ihrer Bestandteile als aspirationstoxisch einzustufen und entsprechend zu kennzeichnen und zu verpacken gewesen wären. Bei drei weiteren Proben war eine Bestimmung der Viskosität nach diesem Verfahren nicht möglich, da sie nicht transparent waren (2x) oder einen Flammpunkt unter 40 °C hatten (1x).

Das weitere Inverkehrbringen der zwei als aspirationstoxisch einzustufenden und zu kennzeichnenden Proben wurde untersagt. Die Prüfung der Kennzeichnungs- und Verpackungsvorschriften für aspirationstoxische Verbraucherprodukte wird künftig einen Schwerpunkt der Gefahrstoffüberwachung bilden, wobei künftig auch ein Verfahren zur Untersuchung nicht transparenter Flüssigkeiten zur Verfügung stehen wird.

Benzol, Toluol und 1,2,4-Trichlorbenzol in Klebstoffen und Gummilösungen

Alle drei Stoffe finden u.a. als Lösemittel in verschiedenen Klebstoffen und Gummilösungen Anwendung. Aufgrund ihrer nachgewiesenen oder vermuteten kanzerogenen (Benzol, 1,2,4 -Trichlorbenzol) oder reproduktionstoxischen (Toluol) Wirkungen gelten gemäß Artikel 67 i.V. mit dem Anhang XVII der REACH-Verordnung u.a. folgende Beschränkungen:

Anhang XVII Nr. 6 Abs. 3 REACH-VO für Benzol:

Verbot des Inverkehrbringens und Verwendens als Stoff oder Bestandteil von Gemischen ab einer Konzentration von 0,1 Gew.-% oder mehr

Anhang XVII Nr. 48 REACH-VO für Toluol:

Verbot des Inverkehrbringens und Verwendens als Stoff oder Bestandteil von Gemischen in Klebstoffen und Farbsprühdosen ab einer Konzentration von Gew.- 0,1 % oder mehr, wenn diese für die Abgabe an die breite Öffentlichkeit bestimmt sind.

Anhang XVII Nr. 49 REACH-VO für 1,2,4 – Trichlorbenzol

Verbot des Inverkehrbringens und Verwendens als Stoff oder Bestandteil von Gemischen ab einer Konzentration von 0,1 Gew.-% oder mehr (abgesehen von drei Ausnahmen, die für Verbraucherprodukte nicht relevant sind).

Insgesamt wurden 9 Proben (2 x Klebstoff, 6 x Gummilösung, 1 x Rostversiegelung) aus verschiedenen Handelseinrichtungen entnommen und mittels Gaschromatographie auf die die genannten Parameter wie folgt analysiert: Benzol in 9 Proben, Toluol in 8 Proben, 1,2,4 –Trichlorbenzol in 2 Proben.

Die durchgeführte Beprobung ergab folgende Resultate:

In einer Probe einer Gummilösung wurde ein Toluol-Gehalt von 78 Gew.-% ermittelt, in einer weiteren Probe ein Toluol-Gehalt von 0,12 Gew.-%. Im zuletzt genannten Fall konnte bei Berücksichtigung der Messunsicherheit des Verfahrens nicht mit letzter Sicherheit eine Überschreitung des vorgegebenen Grenzwertes festgestellt werden.

Für die Toluol-haltige Gummilösung wurde ein sofortiges Inverkehrbringungsverbot ausgesprochen. Die Überprüfung der Beschränkungen der REACH-Verordnung bezüglich der drei genannten leichtflüchtigen Aromaten wird auch in künftigen Überwachungsprogrammen des LAVG eine Rolle spielen.

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) in Klebstoffen und Gummilösungen

Unter den Nummern 32 und 34-38 des Anhangs XVII der REACH-Verordnung ist für die nachfolgend genannten LCKW geregelt, dass diese als Stoff oder als Bestandteil von Gemischen, welche für die Abgabe an die breite Öffentlichkeit und/oder für Anwendungen, bei denen eine Freisetzung nicht ausgeschlossen werden kann, vorgesehen sind, nicht in den Verkehr gebracht oder verwendet werden dürfen, wenn der Gehalt jedes dieser Stoffe in einem Gemisch 0,1 Gew.-% oder mehr beträgt:

Chloroform, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Pentachlorethan, 1,1-Dichlorethan.

Im Jahr 2016 wurden 2 Proben (1 x Sekundenkleber und 1 x Gummilösung) bei verschiedenen Handelseinrichtungen entnommen und auf ihren Gehalt an Chloroform (Sekundenkleber) sowie auf ihren Gehalt an allen unter Nrn. 32 und 34-38 des Anhangs XVII der REACH-Verordnung genannten LCKW (Gummilösung) untersucht.

Bei keiner der beiden untersuchten Proben wurden für keine der analysierten LCKW Grenzwertüberschreitungen festgestellt.

Die Überprüfung der Beschränkungen der REACH-Verordnung bezüglich LCKW in Klebstoffen wird im Jahr 2017 fortgesetzt.

Cadmium in Kunststoff- und Schmuckerzeugnissen

Gemäß Anhang XVII Nr. 23 Abs. 1 der REACH-Verordnung dürfen aus bestimmten Kunststoffen hergestellte Gemische und Erzeugnisse nicht in den Verkehr gebracht werden, wenn ihr Cadmiumgehalt (Cd-Metall) 0,01 Gew.-% oder mehr beträgt. (Diese Regelung gilt jedoch nicht für Erzeugnisse, die vor dem 10.12.2011 in den Verkehr gebracht wurden sowie für bestimmte, aus Recycling-PVC hergestellte Erzeugnisse).

Weiterhin dürfen Metallteile für Schmuck- und Fantasieschmuckerzeugnisse sowie Haarschmuck nicht in den Verkehr gebracht werden, wenn sie eine Cadmium-Konzentration von 0,01 Gew.-% oder mehr aufweisen (Anhang XVII Nr. 10 REACH-Verordnung). Diese Regelung gilt jedoch nicht für Erzeugnisse, die vor dem 10.12.2011 in den Verkehr gebracht wurden sowie für Schmuck, der am 10.12.2011 mehr als 50 Jahre alt war.

Mittels mobiler Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurden im Jahr 2016 insgesamt 103 Kunststoff-erzeugnisse (Werkzeuge, Abdeckfolien, Schläuche, Verpackungen etc.) und 100 Schmuckerzeugnisse (Ketten, Ringe, Ohrstecker, Armbänder etc.) vor-Ort in verschiedenen Handelseinrichtungen auf ihren Cadmiumgehalt untersucht. Bei 2 Verpackungen und einer Schmuckprobe erfolgte eine Überprüfung der RFA-Befunde mittels eines Referenzverfahrens durch Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (Flammen-AAS) im Labor.

Bei 3 der Kunststoffproben (zwei Verpackungen und ein Werkzeug) sowie bei 10 Schmuckproben (10 %) wurde der zulässige Grenzwert von 0,01 Gew.-% deutlich -bis um den Faktor 7,4- überschritten. Die mittels Flammen-

AAS durchgeführten Referenzmessungen bestätigten in allen Fällen die bereits mit der RFA festgestellten Überschreitungen.

Für die beanstandeten Verpackungen sowie Schmuckerzeugnisse wurde ein sofortiges Inverkehrbringungsverbot angeordnet. Eine Überprüfung der Cadmiumgehalte in Kunststoffzeugnissen, insbesondere in Verpackungen, wird auch Inhalt künftiger Untersuchungsprogramme der Gefahrstoffüberwachung sein. Aufgrund der hohen Beanstandungsrate bei Schmuckartikeln werden in Kooperation mit den für die Bedarfsgegenständeüberwachung zuständigen Behörden weitere Überprüfungen für erforderlich gehalten.

Blei in Schmuckerzeugnissen

Blei und seine Verbindungen dürfen entsprechend Anhang XVII Nr. 63 REACH-Verordnung u.a. nicht in den Verkehr gebracht oder in einem einzelnen Teil einer Schmuckware verwendet werden, wenn der Bleigehalt (in Metall) des betreffenden Teils 0,05 % oder mehr des Gewichtes beträgt. Schmuckwaren i. S. dieser Verordnung sind u.a. Armbänder, Halsketten, Ringe, Piercingschmuck, Armbanduhren sowie Broschen und Manschettenknöpfe. Ausnahmen von dieser Regelung existieren für Kristallglas, nicht zugängliche Einbauteile in Armband- und Taschenuhren sowie für bestimmte Edel- und Schmucksteine.

Mittels mobiler Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurden im Jahr 2016 insgesamt 100 Schmuckerzeugnisse (Ketten, Ringe, Ohrstecker, Armbänder etc.) vor-Ort in verschiedenen Handelseinrichtungen auf ihren Bleigehalt untersucht. Bei einem Teil eines Schmucksets erfolgte eine Überprüfung der RFA-Befunde mittels eines Referenzverfahrens (Atomabsorptionsspektrometrie) im Labor.

Bei 30 Schmuckproben (30 %) wurde der zulässige Grenzwert für Blei von 0,05 % zum Teil deutlich -bis um den Faktor 1300!- überschritten. Die mittels AAS durchgeführte Referenzmessung bestätigte die bereits mit der RFA festgestellte Überschreitung und zeigte aufgrund der durch den Totalaufschluss nivellierten Inhomogenitäten des Materials einen gegenüber der RFA-Messung deutlich höheren Bleigehalt (65,0 % vs. 26,1 %).

Für die beanstandeten Schmuckartikel wurde ein sofortiges Inverkehrbringungsverbot verfügt. Aufgrund der hohen Beanstandungsrate bei Schmuckartikeln werden in Kooperation mit den für die Bedarfsgegenständeüberwachung zuständigen Behörden weitere Überprüfungen für erforderlich gehalten.

2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (DEGME) in Lacken und Reinigungsmitteln

Abbeizmittel, Farben, Reinigungsmittel, selbstglänzende Emulsionen oder Fußbodenversiegelungsmittel dürfen nicht an die breite Öffentlichkeit abgegeben werden, wenn sie 0,1 Gew.-% oder mehr des als reproduktionstoxisch der Kategorie 2 eingestuften Stoffes 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (DEGME) enthalten. (Anhang XVII Nr. 54 REACH-Verordnung).

Im Jahr 2016 wurden insgesamt 4 Proben (3 x Lackproben und 1 x Scheibenreinigungskonzentrat) auf ihren Gehalt an DEGME mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie nach Extraktion untersucht.

Alle vier untersuchten Proben wiesen DEGME-Gehalte von < 0,1 Gew.-% auf.

Da bei dieser Stichprobe keine Verstöße festgestellt werden konnten, werden bezüglich dieses Parameters weitere Untersuchungen künftig insbesondere bei Vorliegen konkreter Hinweise initiiert.

Ausblick auf die Beprobungen im Jahr 2017

Für das Jahr 2017 sind bei der Beprobung von Verbraucherprodukten hinsichtlich der Einhaltung chemikalienrechtlicher Vorschriften folgende Schwerpunkte geplant:

- Bestimmung des Aktivchlor-Gehaltes in Biozidprodukten wie Reiniger, Bleichmittel oder Desinfektionsmittel zur Überprüfung der Einstufung und Kennzeichnung nach CLP-Verordnung
- Bestimmung von LCKW in Klebstoffen, Farben, Verdünnungen etc. zur Überprüfung der Verbote und Beschränkungen nach Anhang XVII Nrn. 32 und 34-38 REACH-VO
- Bestimmung von Benzol und Toluol in Klebstoffen, Reinigern und Verdünnungen zur Überprüfung der Verbote und Beschränkungen nach Anhang XVII Nrn. 6 und 48 REACH-VO
- Bestimmung der gemäß Art. 69 Abs. 2 für Biozidprodukte der PA 8 und 18 anzugebenden Wirkstoffgehalte für Permethrin und 3-Iod-2-propinylbutylcarbamat (IPBC)
- Bestimmung der kinematischen Viskosität bei Kohlenwasserstoff-haltigen Flüssigkeiten zur Prüfung auf Aspirationstoxizität und der damit gegebenenfalls verbundenen Kennzeichnungs- und Verpackungspflichten
- Bestimmung von Styrol und N-Alkylpyrrolidonen in Gemischen zur Prüfung des Erfordernisses bestimmter personenbezogener Abgabevoraussetzungen wie Abgabeverbot an die breite Öffentlichkeit, Erlaubnis, Anzeige oder Sachkunde

Bearbeitung: Bernd Hanisch Dezernat Gefahrstoffüberwachung des LAVG Brandenburg

Stand: 07.03.2017