

Bericht PA/4453/17

Untersuchungen zur Migration von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus Gummiprodukten, die Gummigranulat aus end-of-life tyres (ELT) enthalten

Deutsche Zusammenfassung

Autoren: Ludwig Gruber, Dr. Martin Schlummer, Dominik Fiedler, Michael Barwitz, Sonja Smolic, Dr. Roland Franz

Datum: 08.08.2018

Im Original publiziert: 12.06.2017

**Anzahl der Seiten
der Zusammenfassung:** 4

Zusammenfassung des Fraunhofer IVV Berichts PA/4453/17 zu

Untersuchungen zur Migration von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus Gummiprodukten, die Gummigranulat aus end-of-life tyres (ELT) enthalten

Untersuchungsgegenstand

PAKs (Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe) können mutagene und/oder karzinogene Eigenschaften haben und daher hochtoxisch sein. Deshalb wurde für PAK eine Beschränkung in der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) eingeführt und zum 27.12.2015 in Kraft gesetzt. Für Verbraucherprodukte, die bei vorhersehbarer Verwendung unmittelbar, länger oder wiederholt für kurze Zeit mit der menschlichen Haut in Berührung kommen, gilt ein Grenzwert im Produkt von 1 mg/kg für jeden der 8 REACH-PAK. Bis Ende 2017 sollte die Kommission die Grenzwerte *„gemäß den Absätzen 5 und 6 im Lichte neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse, auch über die Migration von PAK aus den darin genannten Erzeugnissen, sowie über alternative Rohstoffe ...“* überprüfen und *„... diese Absätze gegebenenfalls entsprechend“* ändern. Aufgrund des großen Umfangs dieser Studien wurde die Frist jedoch verlängert.

Es ist bekannt, dass Gummigranulat aus End-of-life tyres (ELT) PAKs in niedrigen Konzentrationen enthält. Diese sind jedoch nach Expertenmeinung nicht frei verfügbar, was durch die Anwesenheit von Ruß erklärbar ist: PAKs werden durch molekulare Adhäsion im Material gebunden. In diesem Zusammenhang gibt es neuere Untersuchungen des Fraunhofer IVV zur Migration von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) aus Gummiprodukten, die Gummigranulat aus End-of-life tyres (ELT) enthalten.

Ergebnisse der Fraunhofer IVV Studie

Für Gummiprodukte wurden zwei unterschiedliche Migrationsexperimente entwickelt und evaluiert, die auf den strengen Migrationstests für Lebensmittelkontaktmaterialien in der Lebensmittelindustrie beruhen:

- Migrationstests auf Tenax®
- Migrationstests in 20% Ethanol

Bei Lebensmittelkontaktmaterialien (FCM) sind Migrationstests mit Lebensmittelsimulantien ein seit Jahrzehnten gesetzlich vorgeschriebener und anerkannter Ansatz für die Risikobewertung. Entsprechende Experimente mit 20% Ethanol wurden in Anlehnung an Bartsch et al. 2016 durchgeführt. In dieser Arbeit wurde festgestellt, dass 20% Ethanol ein geeignetes Simulanz für den Übergang von B[a]P via Hautkontakt gegenüber belasteten Produkten ist. Kontaktbedingungen waren dabei 24h bei 37°C. Die Studie des Fraunhofer IVV zeigte wiederum, dass Migrationstests auf Tenax® und die in 20% Ethanol bei 24h und 40°C

Ergebnisse in derselben Größenordnung liefern. Beide Verfahren sind also geeignet, den Übergang von B[a]P via Hautkontakt gegenüber belasteten Produkten abzubilden.

Die Migrationsexperimente des Fraunhofer IVV verglichen u.a. Matten unterschiedlicher Dicke (3 mm und 10 mm). Die Gesamtmenge an PAKs war nicht der bestimmende Faktor für die Migration, sondern die Konzentration im Produkt. Auch die Dicke der Matte war nicht entscheidend, sondern die Kontaktfläche. Dies zeigen gerade die Ergebnisse der Experimente über 10 d / 60°C.

Ergebnisse der beiden Migrationsexperimente für Gummiprodukte (20% Ethanol und Tenax®) zeigen, dass die theoretisch, maximal erzielbaren Migrationswerte (basierend auf der Annahme eines Totalübergangs) bei weitem nicht erreicht werden können. Ein konkretes Beispiel: für bestimmte Gummimatten des Typs „Under screed insulation: 17 mm“ waren die Ausgangskonzentrationen 2,9 mg/kg für Benzo[e]pyren (BeP) und 0,9 mg/kg für Benzo[a]pyren (BaP). Die tatsächlich migrierenden PAK-Mengen waren nur 0,0017% des im Ausgangsmaterial vorhandenen BeP. In diesem Fall würde die Annahme des Totalübergangs die reale Migration (völlig unrealistisch) um den Faktor 58.000 überschätzen. Zurück gerechnet auf das Gewicht des Prüfmusters entspräche die migrierte Menge einer Konzentration von 0,00005 mg per kg Gummimaterial. Diese Konzentration könnte als „Äquivalentkonzentration“ im Material unter der Annahme des Totaltransfers angesehen werden. Eine BaP-Migration war im konkreten Fall gar nicht nachweisbar.

Schlußfolgerungen

Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen zur Migration von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) aus Gummiprodukten, die Gummigranulat aus End-of-life tyres (ELT) enthalten, und unter Berücksichtigung vorhandenen physikalisch-chemischen Wissens kann festgehalten werden, dass die Annahme eines Totalübergangs und darauf basierende „worst case“-Szenarien völlig unangemessen sind. Dies führt zu unrealistisch überhöhten Migrationsabschätzungen und damit zu überkonservativen und falschen Risikobewertungen. Die Studie des Fraunhofer IVV hat gezeigt, dass beide Arten von Migrationsexperimenten für Gummiprodukte (20% Ethanol und Tenax®) für die Risikobewertung geeignet sind. Dies deckt sich mit Ergebnissen des Joint Research Centre (JRC) der EU, Ispra, wo ebenfalls entsprechende Migrationstestverfahren entwickelt wurden.¹ Sowohl JRC (für 20% Ethanol) als auch das Fraunhofer IVV (für Tenax® und 20% Ethanol) empfehlen als Testbedingungen 1 Tag / 40°C.

Da kein risiko-basierter TDI-Wert (Tolerable Daily Intake) für die REACH-PAKs verfügbar ist, ist die Rückrechnung einer „Äquivalentkonzentration“ im Material unter der Annahme des Totaltransfers aus den Ergebnissen der Migrationsexperimente ein möglicher alternativer Ansatz.

¹ JRC (2018) STANPAHs project summary: Migration of PAHs into 20% EtOH from plastic and rubber material.

Unter der Voraussetzung, dass (nach REACH) eine Ausgangskonzentration kleiner 1 mg/kg jeder der 8 REACH-PAK auch bei Totalübergang nach vorläufiger Einschätzung als sicher für Verbraucher betrachtet wird, kann dieser Grenzwert auf die rückgerechnete „Äquivalentkonzentration“ angewandt werden.

Die „Äquivalentkonzentration“ kann folgendermaßen berechnet werden:

$$C_{PAH, \text{equivalent}} = C_{PAH, \text{rubber}} \times \frac{m_{PAH, \text{migrated}}}{m_{PAH, \text{rubber}}} (\times SF)$$

$C_{PAH, \text{equivalent}}$:	„Äquivalentkonzentration“ der PAK im Material, die zu den festgestellten Migrationswerten führt, wenn Totalübergang angenommen wird. Für $C_{PAK, \text{equivalent}}$ können die vorhandenen Grenzwerte angewandt werden.
$m_{PAH, \text{migrated}}$:	migrierte Menge der einzelnen PAK
$m_{PAH, \text{rubber}}$:	Ausgangskonzentration der PAK im Gummimaterial
$C_{PAH, \text{rubber}}$:	Konzentration der PAK im Gummimaterial
SF :	Sicherheitsfaktor

Ein angemessener Sicherheitsfaktor z.B. von 2 oder 5 kann zusätzlich eingeführt werden.

Alternativ könnte $C_{PAH, \text{equivalent}}$ auch direkt über die gemessene Migrationsmenge $m_{PAH, \text{migrated}}$ unter Bezugnahme auf das Gewicht des Prüfkörpers w_{rubber} berechnet werden:

$$C_{PAH, \text{equivalent}} = \frac{m_{PAH, \text{migrated}}}{w_{\text{rubber}}} (\times SF)$$

Solange kein anderer Ansatz verfügbar ist, um das Risiko des Übergangs von PAK zu bewerten, ist das vorgeschlagene Kalkulationsschema ein praktikabler Ansatz für eine realitätsnahe, auf dem Migrationsverhalten basierende Risikobewertung.

Hinweis/Disclaimer

Folgende Firmen waren im Zeitraum 2016/2017 an den dem Report PA/4453/17 zugrundeliegenden F&E-Projekten beteiligt und haben Proben zur Verfügung gestellt:

- Berleburger Schaumstoffwerk GmbH, 57319 Bad Berleburg
- Conradi+Kaiser GmbH, 56271 Kleinmaischeid
- Gummiwerk KRAIBURG Elastik GmbH & Co. KG, 84529 Tittmoning
- KRAIBURG Relastec GmbH & Co. KG, 29410 Salzwedel
- KRAIBURG Holding GmbH & Co. KG, 84478 Waldkraiburg
- PVP Triptis GmbH, 07819 Triptis

Die Projektbearbeitung erfolgte unter Beteiligung des wdk Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e.V., 60487 Frankfurt am Main.