

Prüfung und Bewertung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bei der GS-Zeichen-Zuerkennung

1. Zweck

Produkte (technische Arbeitsmittel und Verbraucherprodukte) müssen gesetzliche Anforderungen zur Vermeidung einer gesundheitlichen Gefährdung, wie z. B. § 30, 31 LFGB, die Chemikalienverbotsverordnung und § 4 GPSG einhalten. Mit dem vorliegenden Dokument und der beigefügten Prüfanweisung wird diese Anforderung hinsichtlich des Gehaltes an PAK in Produkten konkretisiert. Zudem ist die Prüfmethode für die Bewertung durch GS-Stellen harmonisiert.

Der Ausschuss für Technische Arbeitsmittel und Verbraucherprodukte (AtAV) hat am 20.11.2007 die verbindliche Einbeziehung der Prüfung auf PAK im Rahmen der GS-Zeichen-Zuerkennung gefordert. Die Umsetzung erfolgt mittels dieses PAK-Dokuments.

2. Grundlagen

Die Hauptursachen für PAK-Kontaminationen in Materialien sind die Verwendung von:

- PAK-kontaminierten Weichmacherölen in Gummi und flexiblen Kunststoffen (Weichkunststoffen)
- PAK-kontaminiertem Ruß als Schwarzpigment in Gummi, Kunststoffen und Lacken

PAK-Kontaminationen waren bisher nicht nur in Gummi, sondern auch in verschiedenen Kunststoffarten, wie z. B. ABS, PP und verschiedenen Lacken/Beschichtungen sowie in Naturmaterialien nachweisbar.

3. Verfahren

Folgende Schritte sind von der GS-Stelle sowohl bei neuen GS-Zeichen-Zuerkennungsverfahren als auch im Rahmen der Überwachung bestehender GS-Zeichen-Zertifikate zu berücksichtigen:

1. Gefährdungsbeurteilung
2. Kategorisierung
3. Prüfung und Bewertung

3.1 Gefährdungsbeurteilung

Die GS-Stelle muss eine Gefährdungsbeurteilung durchführen und dabei festlegen, welche (Griff-) Flächen des Produkts für eine Prüfung in Betracht kommen und welche nicht sowie dies dokumentieren (dies bedeutet, dass die GS-Stelle zunächst festlegen muss, auf welche (Griff-) Flächen die Anforderungen des PAK-Dokuments anzuwenden sind (Festlegung der PAK-Relevanz)). Die Gefährdungsbeurteilung kann gegebenenfalls entfallen, wenn durch den jeweiligen Erfahrungsaustauschkreis bereits eine Vorgehensweise für das Produkt bzw. die Produktgruppe hinsichtlich der zu prüfenden (Griff-) Flächen festgelegt worden ist. Der Verweis auf die EK-Festlegung ist entsprechend zu dokumentieren.

Unzugängliche oder ausschließlich unter Einsatz von Werkzeug zugängliche Materialien müssen nicht beurteilt werden.

Grundsätzlich sind alle (Griff-) Flächen zu berücksichtigen, die bei bestimmungsgemäßer Verwendung oder vorhersehbarer Fehlanwendung (jedoch nicht bei Missbrauch) angefasst oder in den Mund genommen werden können.¹

Materialien, die PAK enthalten können, sind beispielsweise Elastomere (Kunststoffe und Gummimaterialien) sowie schwarze oder dunkelgefärbte Polymere.

¹ Um ein einheitliches und angemessenes Vorgehen bei der GS-Zeichen-Zuerkennung zu gewährleisten, sollten aber nicht generell alle frei zugänglichen Flächen untersucht werden. Intention des Dokuments ist es, dass tatsächlich nur relevante (Griff-) Flächen betrachtet werden. Es ist nicht zielführend, „zur Sicherheit“ alle Produktteile oder -flächen zu prüfen.

3.2 Kategorisierung

Je nach Ergebnis der Gefährdungsbeurteilung sind die entsprechenden Produktteile anschließend zu kategorisieren (siehe Tabelle 1) und auf den tatsächlichen Gehalt an PAK gemäß der u. g. Analysemethode zu untersuchen. Bereits vorliegende Prüfberichte können berücksichtigt werden, sofern der ZEK-Grundsatzbeschluss ZEK-GB-2000-01 und die Anforderungen dieses PAK-Dokuments eingehalten werden. Die Kategorisierung kann entfallen, wenn durch den jeweiligen Erfahrungsaustauschkreis für ein Produkt bzw. eine Produktgruppe bereits eine Kategorisierung der (Griff-) Flächen festgelegt worden ist. Festlegungen zu Produkten bzw. Produktgruppen der einzelnen Erfahrungsaustauschkreise werden auf der ZLS-Homepage veröffentlicht und gelten ab dem Zeitpunkt der Veröffentlichung.

Die einzuhaltenden Höchstgehalte für PAK in Materialien von Produkten sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Vorschriften dieses Dokuments hinsichtlich des PAK-Gehalts gelten nicht, soweit in anderen Rechtsvorschriften entsprechende oder weitergehende Anforderungen an den PAK-Gehalt vorgesehen sind. Dies gilt nur für das Material oder Bauteil bzw. die Baugruppe und nicht für das gesamte Produkt. Materialien und Teile des Produkts, die von anderen Rechtsvorschriften nicht erfasst werden, sind im Rahmen des GS-Zeichen-Zuerkennungsverfahrens entsprechend den Vorgaben des PAK-Dokuments zu bewerten.²

Es muss sichergestellt sein, dass die Bestimmungsgrenze von 0,2 mg/kg für jede PAK-*Einzelkomponente* mit dem Prüfverfahren tatsächlich nachgewiesen werden kann.

In der Summe der 16 PAK nach EPA werden nur die PAK-Komponenten berücksichtigt, die im Material oberhalb 0,2 mg/kg festgestellt wurden.

² Beispiel: wasserführende Teile in Kaffeemaschinen, die in Kontakt mit Lebensmitteln (z. B. Wasser, etc.) stehen, unterliegen der Rechtsvorschrift LFGB und sind somit von der Anwendung des PAK-Dokuments ausgenommen. Griffflächen der Kaffeemaschine müssen jedoch weiterhin nach den Anforderungen des PAK-Dokuments bewertet werden.

Tabelle 1: Einzuhaltende PAK-Höchstgehalte für Materialien von (Griff-)Flächen, die auf Grund der Ergebnisse der Gefährdungsbeurteilung zu kategorisieren sind.

Parameter	Kategorie 1	Kategorie 2	Kategorie 3
	Materialien, die dazu bestimmt sind, in den Mund genommen zu werden, oder Materialien von Spielzeug für Kinder < 36 Monaten mit bestimmungsgemäßem Hautkontakt ²⁾	Materialien, die nicht in Kat. 1 fallen, mit vorhersehbarem Hautkontakt länger als 30 s (längerfristigem Hautkontakt)	Materialien, die nicht in Kat. 1 oder 2 fallen, mit vorhersehbarem Hautkontakt bis zu 30 s (kurzfristiger Hautkontakt)
Benzo[a]pyren mg/kg	nicht nachweisbar (<0,2) ¹⁾	1	20
Summe 16 PAK (EPA) mg/kg	nicht nachweisbar (<0,2) ¹⁾	10	200

¹⁾ werden die Höchstwerte der Kategorie 1 überschritten, die Höchstwerte der Kategorie 2 aber noch eingehalten, kann der Nachweis der Eignung für den Kontakt mit der Mundschleimhaut durch eine zusätzliche spezifische Migrationsprüfung der PAK-Komponenten entsprechend den Anforderungen der Norm DIN EN 1186ff und § 64 LFGB 80.30-1 nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Migration sind nach lebensmittelrechtlichen Maßstäben zu bewerten.

²⁾ entsprechend den Festlegungen des EK 2.

3.3 Prüfung und Bewertung

Die Schritte *Probenvorbereitung, Extraktion der PAK, Aufreinigung des Extrakts, Identifizierung und Quantifizierung* sind in der beigelegten Prüfanweisung beschrieben und müssen von allen durchführenden Prüflaboratorien gleichermaßen angewendet werden.

Die GS-Stelle bewertet das Prüfergebnis und entscheidet, ob das GS-Zeichen unter Einhaltung der sonstigen Anforderungen zuerkannt werden kann.

4. Übergangsregelungen

4.1 Übergangsfristen

Bei der Zuerkennung des GS-Zeichens bei Produkten ist dieses Dokument (aufgrund der Forderung in der AtAV-Sitzung vom 20.11.2007) ab dem 1. April 2008 verbindlich anzuwenden.

Da die Prüfung bzgl. der PAK-Gehalte in Produkten eine übergreifende Anforderung an nahezu alle Mitglieder aller Erfahrungsaustauschkreise darstellt, wird von der ZLS folgendes Vorgehen festgelegt:

4.1.1. GS-Zeichen-Zertifikate, Ausstellungsdatum ab 1. April 2008

(inkl. laufender Verfahren, die nach dem 1.4.08 abgeschlossen werden)

Verbindliche Anwendung des PAK-Dokuments ZEK 01-08 ab 1. April 2008 bzw. ZEK 01.1-08 ab Erscheinungsdatum (Ausnahme: siehe 4.1.3).

4.1.2. GS-Zeichen-Zertifikate, ausgestellt vor dem 1. April 2008

Bestehende GS-Zeichen-Zertifikate behalten zunächst ihre Gültigkeit.

Im Rahmen der regelmäßigen Kontrollmaßnahmen zur Überwachung der Herstellung (spätestens innerhalb eines Jahres bzw. in den Fällen, in denen der regelmäßige Überwachungszeitraum zwei Jahre beträgt, innerhalb von zwei Jahren) sind die Anforderungen nach Ziff. 3 des ZEK-Dokuments hinsichtlich der Gefährdungsbeurteilung zu berücksichtigen, unerheblich, ob das Produkt in der Fertigungsstätte vorgefunden wurde oder nicht. Sollten sich dabei Erkenntnisse ergeben, dass die entsprechenden Anforderungen nicht eingehalten werden, so ist das GS-Zeichen-Zertifikat unverzüglich zurückzuziehen. Der ZEK-Grundsatzbeschluss ZEK-GB-2006-01 ist einzuhalten.

4.1.3 Neuausstellung bestehender GS-Zeichen-Zertifikate - Ausnahmeregelungen

Eine sofortige Berücksichtigung ist in folgenden Gründen nicht sofort bei der Neuausstellung eines bereits bestehenden GS-Zeichen-Zertifikats erforderlich:

Bei Änderung der Firmenbezeichnung werden in der Regel neue GS-Zeichen-Zertifikate ausgestellt. Da sich das Produkt aber konstruktiv sowie bezüglich sonstiger Eigenschaften nicht ändert und es sich bei der Neuausstellung des GS-Zeichen-Zertifikats mehr oder weniger um eine reine Formalität handelt, ist eine Berücksichtigung der Anforderungen des PAK-Beschlusses erst bei der durchzuführenden Kontrollmaßnahme zur Überwachung der Herstellung erforderlich.

(Beachte: Durch die Neuausstellung des GS-Zeichen-Zertifikats ändern sich nicht die bereits festgelegten Zeiträume für die Durchführung der Kontrollmaßnahmen für die Herstellung des Produkts.)

Gleiches gilt in analoger Weise bei dem Umzug des GS-Zeichen-Zertifikats-Inhabers, sofern sich das Produkt bezüglich aller Eigenschaften nicht ändert und keine zusätzliche sicherheitstechnische Überprüfung des Produkts erforderlich ist.

Für den Bereich der Zweit-Zertifikate (OEM-Zertifikate) kann ebenfalls das v. g. Verfahren angewandt werden. In diesen Fällen ist eine Überprüfung gemäß den Vorgaben des PAK-Dokuments bis zur nächsten Kontrollmaßnahme für die Herstellung des Produkts gemäß den bereits festgelegten Zeiträumen des „Haupt-Zertifikats“ bzw. spätestens bis zum 31. März 2009 zwingend durchzuführen. Darüber hinausgehende Überwachungsintervalle sind in diesen Fällen nicht zulässig.

Hinsichtlich der OEM-Zertifikate und somit auch für die „Haupt-Zertifikate“ muss das PAK-Dokument - wie festgelegt - bis spätestens 31. März 2009 angewendet werden.

Prüfanweisung

Harmonisierte Methode zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kunststoffproben

1 Ziel und Zweck

Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kunststoffproben.

2.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

2.1.1 Standardverfahren

Aus dem Kunststoff wird eine repräsentative Teilprobe entnommen und mittels Schere, Seitenschneider, etc. in maximal 2 - 3 mm Stücke zerkleinert. Davon werden 500 mg eingewogen und mit 20 ml Toluol, versetzt mit internem Standard, 1 h bei 60 °C im Ultraschallbad extrahiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird aus dem Extrakt ein Aliquot entnommen. Bei Kunststoffen bzw. Gummiprodukten, bei denen während der Untersuchung Matrixprobleme auftreten, wird zusätzlich ein säulenchromatographischer Aufreinigungsschritt durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgt am Gaschromatographen mit massenspezifischem Detektor (GC-MSD) im SIM-Verfahren.

2.1.2 Verfahren bei Mindermengen

Sollte die **Gesamt**masse des zu untersuchenden Materials 500 mg unterschreiten, gilt Folgendes: Identische Materialien des Produkts können vereint und als eine Probe betrachtet werden. Zusätzliche Produktmuster dürfen jedoch nicht verwendet werden.

Ist für einzelne Proben **weniger als 50 mg** Material verfügbar, werden diese nicht geprüft.

Beträgt die verfügbare Masse des zerkleinerten Materials nur zwischen 50 mg und 500 mg, dann ist die Probe nach 2.1.1 zu prüfen, und die Toluolmenge ist proportional umzurechnen bzw. anzupassen. Die tatsächliche Masse der Probe ist entsprechend im Prüfbericht aufzuführen.

2.2 Geräte

- Ultraschallbad: Mindest-Leistung 200 W bei einer Badfläche von 706 cm² entspricht 0,28 W/cm² ohne Korb mit internem oder externem Thermostat

Prüfanweisung

Harmonisierte Methode zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kunststoffproben

- Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor

2.3 Chemikalien und Lösungen

2.3.1 Chemikalien

- Toluol
- Interne Standards
 - Standard 1: Naphthalin-d8
 - Standard 2: Pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10
 - Standard 3: Benzo[a]pyren-d12 oder Perylen-d12 oder Triphenylbenzol

Es sind mindestens drei interne Standards zu verwenden, welche dem Extraktionsmittel Toluol zugesetzt werden.

- Externer Standard: 16 PAK-Substanzen nach EPA, als Mix oder einzeln
- Petrolether
- Kieselgel
- Natriumsulfat.

2.3.2 Kalibrierlösungen

Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen sind so zu wählen, dass mit einer 3-Punktkalibrierung ein Arbeitsbereich bei den Proben von 0,1 bis 10 mg/kg abgedeckt ist. Dies entspricht einem Konzentrationsbereich bei den Kalibrierlösungen von 2,5 ng/ml bis 250 ng/ml.

3.1 Probenaufarbeitung

Aus dem Material wird eine repräsentative Teilprobe entnommen. Die Abmessungen der Teilchen, die aus der zu untersuchenden Probe durch Zerkleinerung (Scheren, Seitenschneider, Zangen etc.) erzeugt werden, sollen max. 2 - 3 mm betragen.

Prüfanweisung

Harmonisierte Methode zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kunststoffproben

3.1.1 Extraktion

500 mg Probe werden im Bördelglas mit 20 ml Toluol, welchem bereits die internen Standards zugesetzt sind, versetzt und 1 h im Ultraschallbad bei durchgehenden 60 °C extrahiert. Hierzu werden die Bördelgläser ohne Verwendung eines Korbes in das Ultraschallbad hineingestellt oder -gehängt. Anschließend werden die Bördelgläser herausgenommen und ein Aliquot des Extrakts nach Abkühlung auf Raumtemperatur und kurzem Aufschütteln entnommen und direkt oder nach Verdünnung mit Toluol gemessen.

3.1.2 Säulenchromatographischer Extraktreinigungsschritt

Bei einigen Kunststoff- bzw. Gummiprodukten, insbesondere solchen, die unter den beschriebenen Extraktionsbedingungen mit Toluol weitestgehend gelöst werden, ist eine Reinigung des Extrakts durch Kieselgel-Adsorptionschromatographie erforderlich.

Hierzu wird eine Clean-up Säule mit Hahnschliff (ca. 220 x 15 mm) mit Glaswolle, 4 g Kieselgel und 1 cm Natriumsulfat gefüllt.

Das Silicagel ist zuvor durch Zugabe von 10 % Wasser zu desaktivieren (das Kieselgel wird im Glaskolben mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt und anschließend 1 h am Rotationsverdampfer bei 760 Torr und Raumtemperatur homogenisiert. Das Kieselgel kann dann im verschlossenen Glaskolben bei Raumtemperatur gelagert werden).

Die Konditionierung der gepackten Säule erfolgt mit 10 ml Petrolether.

Danach wird der Toluolextraktaliquot im Rotationsverdampfer auf ca. 1 ml eingeeengt und auf die Säule gegeben. Der Spitzkolben wird mit ca. 20 ml Elutionsmittel ausgespült, was ebenfalls auf die Clean-up Säule überführt wird. Die Elution erfolgt mit 50 ml Petrolether. Der aufgefangene Petrolethereluat wird mit 1 ml Toluol versetzt und am TurboVap mit Stickstoff auf ca. 1 ml eingeeengt. Anschließend wird mit Toluol auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und der Extrakt dann mittels GC-MS analysiert.

3.2 Messverfahren

Die anzuwendende Bestimmungsmethode ist die Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor im SIM-Modus.

Prüfanweisung

Harmonisierte Methode zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kunststoffproben

Zu bestimmen sind die 16 PAK nach EPA:

- Naphthalin
- Acenaphthylen
- Acenaphthen
- Fluoren
- Phenanthren
- Anthracen
- Fluoranthren
- Pyren
- Chrysen
- Benzo[a]anthracen
- Benzo[b]fluoranthren
- Benzo[k]fluoranthren
- Benzo[a]pyren
- Indeno[1,2,3-cd]pyren
- Dibenzo[a,h]anthracen
- Benzo[g,h,i]perylen

3.2.1 Gaschromatographische Messbedingungen

Die Geräteparameter (Temperaturen, Säulen, Massenspuren) sind dem jeweiligen Labor freigestellt bzw. durch die Analyten festgelegt.

3.2.2 Auswertung

- Interne Standards: Verwendung von mindestens drei internen Standards. Die internen Standards sowie die Korrekturbereiche sind für diese drei Standards wie folgt festgelegt:

Prüfanweisung

Harmonisierte Methode zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kunststoffproben

Parameter	Interne Standards mit empfohlener Bezugnahme
Naphthalin	Naphthalin-d8
Acenaphthylen	pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10
Acenaphthen	Pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10
Fluoren	pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10
Phenanthren	Pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10
Anthracen	pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10
Fluoranthen	pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10
Pyren	pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10
Benzo[a]anthracen	pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10
Chrysen	pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10
Benzo[b]fluoranthen	Benzo[a]pyren-d12 oder Perylen-d12 oder Triphenylbenzol
Benzo[k]fluoranthen	Benzo[a]pyren-d12 oder Perylen-d12 oder Triphenylbenzol
Benzo[a]pyren	Benzo[a]pyren-d12 oder Perylen-d12 oder Triphenylbenzol
Indeno[1,2,3-cd]pyren	Benzo[a]pyren-d12 oder Perylen-d12 oder Triphenylbenzol
Dibenzo[a,h]anthracen	Benzo[a]pyren-d12 oder Perylen-d12 oder Triphenylbenzol
Benzo[g,h,i]perylen	Benzo[a]pyren-d12 oder Perylen-d12 oder Triphenylbenzol

- Externe Kalibrierung: Für jeden Einzel-PAK ist eine mindestens 3-Punkt-Kalibrierung mit Bezug auf die oben aufgeführte interne Standardisierung durchzuführen. Hierbei wird ein Arbeitsbereich von 0,1 bis 10 mg/kg empfohlen.
- Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereichs können durch Verdünnen des Extrakts bestimmt werden.

3.2.3 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze liegt für Materialproben bei 0,2 mg/kg pro Parameter.

3.3 Besonderheiten

Auf Grund seiner relativen Flüchtigkeit gegenüber den anderen 15 PAK nach EPA stellt Naphthalin einen schwierig zu beurteilenden Parameter bei hautnahen Produkten dar.

Erfahrungen der Prüfinstitute zeigen, dass sowohl Abreicherungen von Naphthalin aus Materialien als auch Sekundärkontamination feststellbar sind.

Prüfanweisung

Harmonisierte Methode zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kunststoffproben

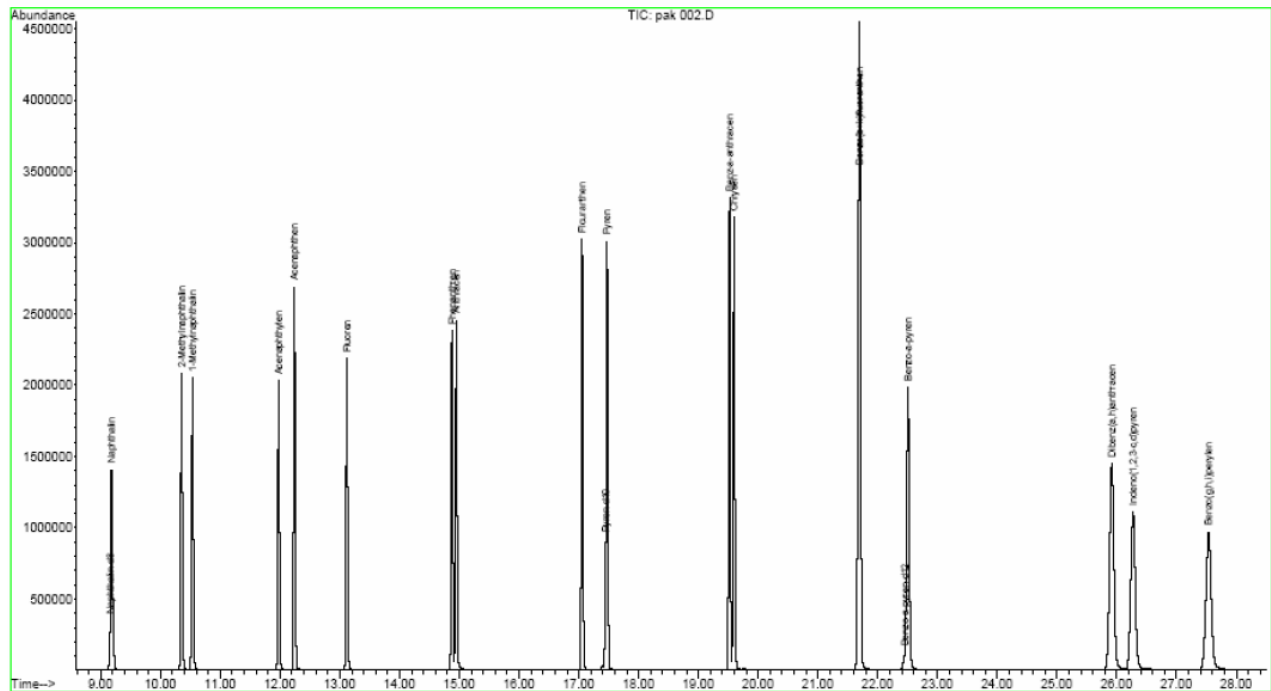
Das erhaltene Naphthalinergebnis gibt daher immer nur die momentane Situation des Prüfstücks zum Zeitpunkt der Messung wieder.

Prüfanweisung

Harmonisierte Methode zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kunststoffproben

Anhang: Gaschromatographische Messbedingungen (informativ)

Injizierte Menge: 1 µl, pulsed splitlos
 Säule: HT8 25m, ID 0,22mm, Filmdicke 0,25µm
 Injektortemperatur: 280°C
 Transferlinietemperatur: 260°C
 Initialtemperatur: 50°C
 Initialtime: 2 min
 Heizrate: 11°C/min
 Finaltemperatur: 320°C
 Finaltime: 8 min



Parameter	RT ca. min	MOL-MASSE
Naphthalin	10,5	128
Acenaphthylen	14,5	152
Acenaphthen	14,8	153
Fluoren	16,0	166
Phenanthren	18,3	178
Anthracen	18,4	178
Fluoranthen	21,1	202
Pyren	21,7	202
Chrysen	24,5	228
Benzo(a)anthracen	24,6	228
Benzo(b)fluoranthen	27,0	252
Benzo(k)fluoranthen	27,0	252
Benzo(a)pyren	27,8	252
Indeno(1-,2,3-cd)pyren	31,2	276
Dibenzo(ah)anthracen	31,5	278
Benzo(ghi)perylen	32,7	276