

## Kugelschreibertinte / Aromatische Amine

### Gemeinsame Kampagne Basel-Stadt (Schwerpunktlabor) und Basel-Landschaft

Anzahl untersuchte Proben: 57

davon zu beanstanden: 50

Beanstandungsgründe:

Grenzwertüberschreitung: 50

#### Einleitung

Kugelschreibertinten enthalten je nach Qualität 10 - 40 % Farbstoffe. Bei den Farbstoffen handelt es sich hauptsächlich um Di- oder Triphenylmethan-Phenazin- und Azo-Farbstoffe. Zur Produktion dieser Farbstoffe werden aromatische Amine eingesetzt, wovon über 30 im Verdacht stehen, krebserregend zu sein. Bei unvollständiger Reaktion und fehlender Nachreinigung der Farbstoffe können Reste dieser aromatischen Amine in die Tinte gelangen. Auf Grund dieser Ausgangslage wurden in der Schweiz in den 80er Jahren Grenzwerte für den Restgehalt an aromatischen Aminen erlassen. Die Grenzwerte richteten sich nach dem Kanzerogenitätspotential und betragen für die Summe von erwiesenermassen krebserregenden aromatischen Aminen wie Benzidin und 2-Naphthylamin 5 mg/kg. Für begründet krebserverdächtige aromatische Amine wie Anilin wurde ein Summen-Grenzwert von 50 mg/kg festgelegt.

Es ist seit Jahren bekannt, dass Anilin, o-Toluidin und 4-Chlor-Anilin als Verunreinigungen in Tinten vorkommen. Als Maximalwert wurde vor einigen Jahren 5'000 mg/kg (0.5 %) Anilin in einer schwarzen Tinte gefunden. Anilin wird zur Produktion des Phenazin-Farbstoffs Nigrosin verwendet. Etliche Hersteller haben auf diese Umstände reagiert und ihre Produktion umgestellt. In einer Kampagne mit Kinderkugelschreibern im Jahr 2002 fanden wir aber weiterhin viele Produkte mit Anilin- und/oder o-Toluidin-Gehalten über dem Grenzwert. Dies trotz seit 15 Jahre bestehenden Grenzwerten. Im weiteren stiessen wir in den meisten Tinten auf grosse Mengen von Michlers Keton (N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminobenzophenon), welches zur Herstellung der häufig eingesetzten Triphenylmethan-Farbstoffen Methylviolett, Kristallviolett oder Victoriablau verwendet wird. Dieses aromatische Amin gilt als krebserregend im Tierversuch.

#### Gesetzliche Grundlagen

Art. 32/33 der Verordnung über Gebrauchsgegenstände (GebrV) regeln die Mengen an aromatischen Aminen die Tinten im standardisierten Test höchstens abgeben dürfen.

Parameter	Grenzwert
Summe aromatischer Amine, als Anilin bestimmt, mit Ausnahme der nachfolgend genannten	50 mg/kg
Summe von Benzidin, 2-Aminonaphthalin, 4-Aminobiphenyl und anderer biologisch gleich wirkender Amine	5 mg/kg

Bezüglich der Aussage „biologisch gleich wirkender Amine“ besteht Erklärungsbedarf. Die Grenzwerte wurden auf Grund des krebserregenden Potentials dieser Amine gesetzt. Dabei gelten Benzidin, 2-Naphthylamin u.a. als erwiesenermassen krebserregend und werden der Kanzerogenitätsklasse 1 zugeordnet. Für viele andere aromatische Amine ist eine krebserregende Wirkung im Tierversuch oder bei in vitro Tests zwar gegeben, es fehlen aber epidemiologische Studien beim Menschen. Ihr biologischer Wirkungsmechanismus ist den oben genannten Stoffen vergleichbar, ihr Potential jedoch höchstwahrscheinlich geringer. Stoffe dieser Art werden der Kanzerogenitätsklasse 2 zugeordnet. Anilin steht nur im begründeten Verdacht, Krebs zu erzeugen. Für eine abschliessende Einstufung fehlen die Daten. Stoffe dieser Art werden in die Kanzerogenitätsklasse 3 eingestuft.

Für Stoffe der Kanzerogenitätsklasse 2 ist die Zuordnung zum Grenzwert unklar. In Analogie zu anderen gesetzlichen Grundlagen (Azo-Farbstoffe in Textilien; Art. 26a, GebrV) könnten Stoffe der Klasse 2 mit den Klasse 1 Kanzerogenen gleichgesetzt werden. Andererseits wird bei den Grenzwerten für Fingerfarben (EN 71/7) zwischen Klasse 1 und Klasse 2 Kanzerogenen unterschieden. Selbstverständlich werden andere aromatische Amine, bei denen kein Krebsverdacht gegeben ist, nicht unter die Summe der aromatischen Amine aufsummiert.

### Proben

Die 57 untersuchten Tinten stammten von Kugelschreibern, die im Handel in den Kantonen Basel-Landschaft und Basel-Stadt angeboten wurden.

### Prüfverfahren

Die polaren primären aromatischen Amine wie Anilin und o-Toluidin wurden mit einer weiterentwickelten HPLC/DAD Methode bestimmt. Gehalt und Identität wurden mit LC/MS bestätigt. Mittel- bis unpolare primäre aromatische Amine wie 2-Naphthylamin oder 3,3-Dichlorbenzidin, sowie tertiäre aromatische Amine wie Michlers Keton und Arnold'sche Base wurden mittels LC/MS und LC/MS/MS bestimmt.

Die Tinten wurden gemäss gesetzlicher Grundlage mit 0,07 N HCl (Magensaftsimulans) extrahiert.

### Resultate

Nebst Anilin, o-Toluidin und Michlers Keton fanden wir neu auch das tertiäre aromatische Amin Arnold'sche Base (N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4-Diaminodiphenylmethan). Wie bei Michlers Keton handelt es sich dabei um ein Klasse 2 Kanzerogen. Die gefundenen Mengen lagen zwischen 5 und 200 mg/kg und damit deutlich unter den Michlers Keton-Gehalten (siehe Grafik). Arnold'sche Base wird ebenfalls zur Synthese von Triphenylmethan-Farbstoffen verwendet. In 50 von 57 (88 %) Proben lag die Summe der vier gefundenen aromatischen Amine Anilin, o-Toluidin, Arnold'sche Base und Michlers Keton über dem zulässigen Grenzwert.

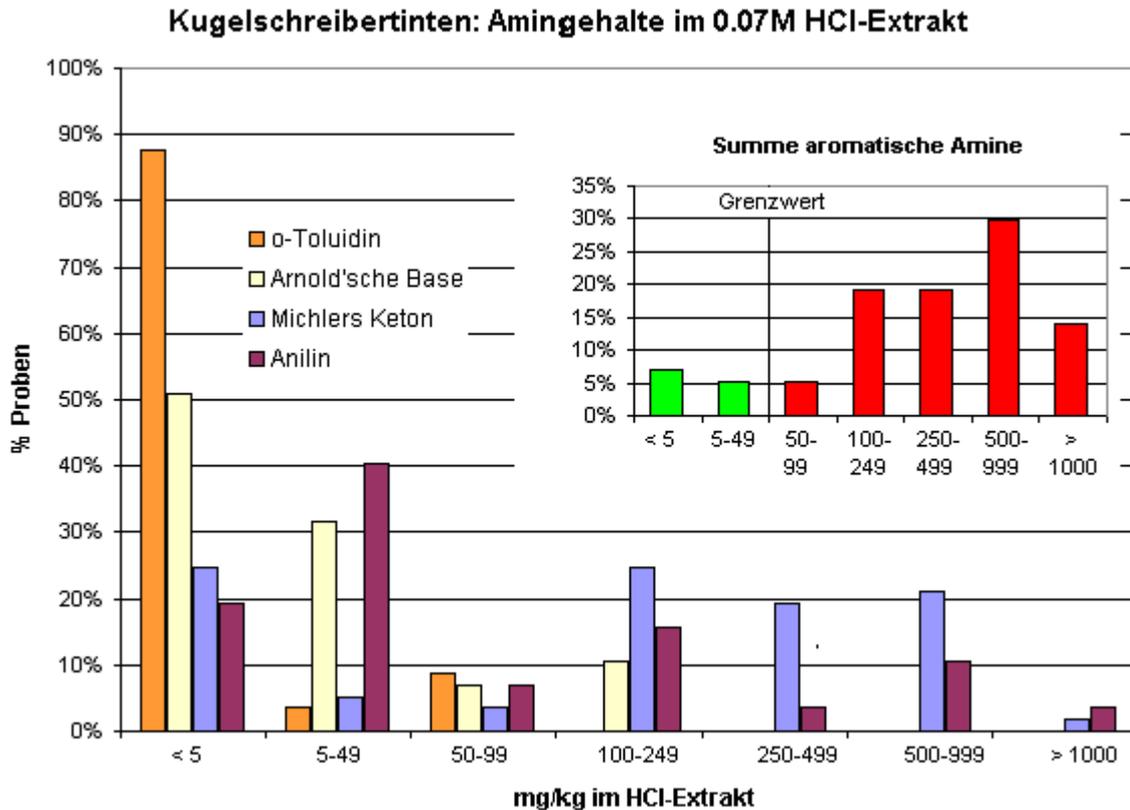
#### Grenzwertüberschreitungen pro Farbe

Farbe	Anzahl Proben	Aromatische Amine > 50 mg/kg
blau	26	26 (100 %)
grün	3	2 (66 %)
rot	9	4 (44 %)
schwarz	19	18 (95 %)
<b>Total Proben</b>	<b>57</b>	<b>50 (88 %)</b>

Gemäss den aktuellen Grenzwerten waren 100 % der blauen und 95 % der schwarzen Kugelschreiber zu beanstanden. Die Grenzwertüberschreitungen fielen zum grössten Teil massiv aus. 44 % der Kugelschreiber überschritten den Summengrenzwert für begründet krebsverdächtige aromatische Amine um das 10-fache (> 500 mg/kg). Eine Probe wies im HCl-Extrakt gar einen Michlers Keton-Gehalt von 20'000 mg/kg (2 %) auf!

Lediglich die 9 roten und 3 grünen Tinten wiesen kein Michlers Keton auf. Dafür wurden die höchsten Anilin-Konzentrationen (> 1'000 mg/kg) in den grünen Tinten gefunden. Auch die roten Tinten sind trotz 2 Jahrzehnten bestehendem Grenzwert immer noch nicht anilinfrei.

Eine Übersicht über die gefundenen Konzentrationen gibt die folgende Grafik.

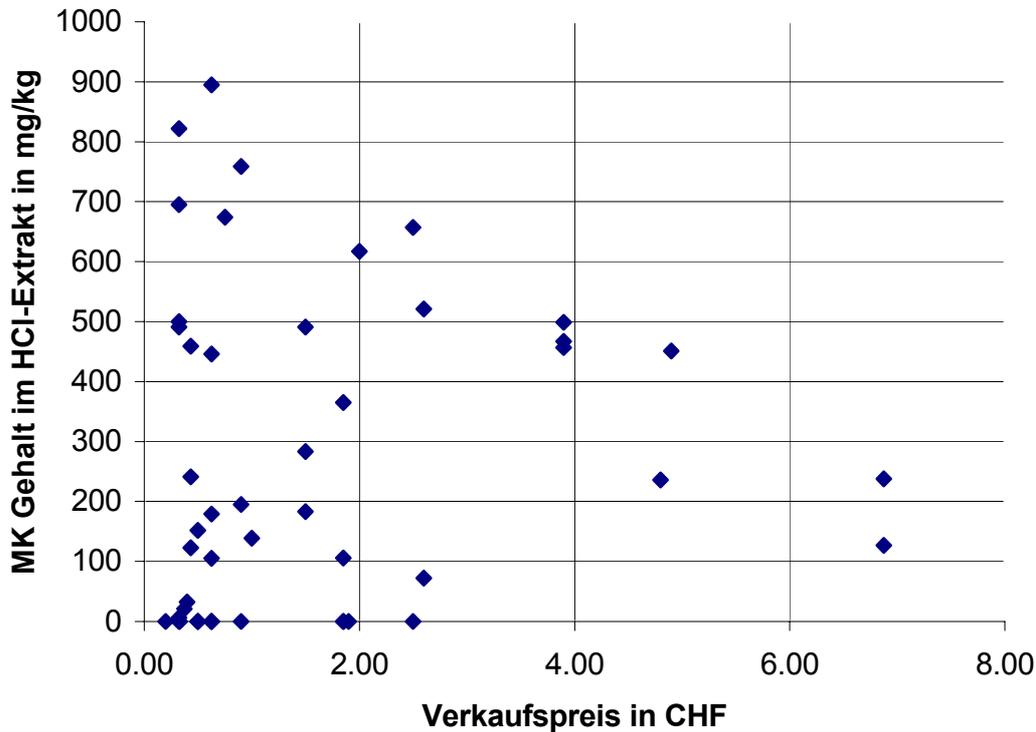


### Beurteilung

Gemäss der erwähnten gesetzlichen Grundlage darf die Summe aromatischer Amine in Kugelschreibertinten höchstens 50 mg/kg betragen. 50 der 57 untersuchten Tinten (88 %) überschritten diesen Wert, viele davon massiv. Ab 10-facher Überschreitung des Grenzwertes wurde ein Verkaufsverbot erlassen. Davon betroffen waren 44 % der Proben. Ob dieser unhaltbaren Zustände nahm das BAG eine Neubeurteilung der Grenzwerte unter Zuhilfenahme eines wahrscheinlicheren Expositionsszenarios vor. Dem Grenzwert liegt eine tägliche orale Aufnahme von 8 mg Tinte pro Person zugrunde (gemäss EN 71/3). Dies erscheint aus heutiger Sicht als zu hohe Belastung. Als wahrscheinlicher wird das Beschreiben oder Bemalen der Haut angesehen. Bei einer Strichlänge von 0,5 m rechnet man mit einer Belastung von 0,05 mg Tinte/Tag. Dabei ergäben sich für die betroffenen Stoffe deutlich höhere Grenzwerte. Auf Grund dieser neuen Berechnungen wurden die Verkaufsverbote mit Ausnahme einer Probe, welche 2 % Michlers Keton enthielt, aufgehoben. Die Beanstandungen blieben jedoch bestehen und die Hersteller wurden angehalten Verbesserungen anzustreben.

Toxikologisch am bedenklichsten waren die hohen Gehalte an Michlers Keton. In Summe mit Arnold'scher Base und einigen nicht quantifizierten Varianten dieser Amine liegen die meisten Gehalte zwischen 0,1 % und 0,5 %. Seitens der Hersteller wurde betont, dass es keine Alternativen zu den verwendeten Triphenylmethan-Farbstoffen gebe, wenn die erforderlichen technischen Eigenschaften, z.B. Dokumentenechtheit, der Pasten erhalten werden müssen. An der Reinigung des Farbstoffs werde seit einigen Jahren gearbeitet und die Verunreinigung mit Michlers Keton ist von ca. 2 % auf 0,2 % (in der Paste) zurückgegangen. Mehr sei im Moment nicht möglich. Es wurde auch darauf hingewiesen, dass gerade Qualitätsprodukte höhere Gehalte an Michlers Keton aufweisen, da sie mehr Farbstoff enthalten. Zumindest im Bezug auf den Verkaufspreis im Laden kann eine solche Abhängigkeit aber klar verneint werden. Es ist im Gegenteil zu beobachten, dass teurere Pasten eher tiefere Michlers Keton Gehalte aufweisen, was auf eine bessere Synthese oder Nachreinigung schliessen lässt.

### Michlers Keton- Gehalt als Funktion des Verkaufspreises



Grundsätzlich werden aromatische Amine wie Anilin, o-Toluidin, Arnold'sche Base und Michlers Keton weiterhin als Stoffe angesehen, die vermieden oder deren Aufnahme zumindest minimiert werden muss.

#### Ausblick

Das BAG plant die Einsetzung einer Arbeitsgruppe, welche sich mit dem Problem von aromatischen Aminen in Schreibutensilien beschäftigen soll. Dabei sollen Vertreter der Industrie, sowie der Legislative und Exekutive paritätisch vertreten sein. Ziel ist eine Anpassung der zwanzigjährigen gesetzlichen Vorgaben an Schreibutensilien, wobei unterschiedliche Expositionsszenarien für unterschiedliche Schreibgeräte sowie neuere toxikologische Erkenntnisse in die Beurteilung einfließen sollen.