



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Analyse von Holipulvern zur Verwendung in der Schweiz

Kontakt

Bundesamt für Gesundheit
Abteilung Chemikalien
Natalie von Götz

natalie.vonGoetz@bag.admin.ch
Tel. 058 462 61 50

Inhaltsverzeichnis

1	Hintergrund	3
2	Probenumfang.....	3
3	Analytik	3
3.1	Schwermetallspuren	3
3.1.1	Musterauswahl	3
3.1.2	Analysenmethoden.....	4
3.2	Korngrösseverteilung und Fasergehalt	4
3.2.1	Musterauswahl	4
3.2.2	Analysenmethoden.....	4
4	Ergebnisse	5
4.1	Ergebnisse der Schwermetallanalyse	5
4.2	Ergebnisse der Korngrösse- und Asbestanalysen	6
5	Diskussion.....	7

1 Hintergrund

Holipulver werden bei verschiedenen öffentlichen Anlässen in der Schweiz eingesetzt. Die TeilnehmerInnen bewerfen sich mit den Pulvern, oder werden beworfen, was zu einer Exposition durch Inhalation, dermalen Kontakt oder oraler Aufnahme führen kann. Das BAG hat Veranstalter und Öffentlichkeit für diese Expositionsmöglichkeit mit einem Datenblatt und Informationsschreiben sensibilisiert. Zudem sollen mit dem hier berichteten Analysenprojekt die Herstellerangaben zu Schwermetallgehalten, Asbestgehalt und Korngrößen der Pulver überprüft werden, um ein mögliches Risiko für den Konsumenten abzuschätzen.

2 Probenumfang

Die Firmen, die in der Vergangenheit Holipulver für öffentliche Veranstaltungen in der Schweiz geliefert haben, wurden Anfang 2018 gebeten, Warenmuster zur Analyse bereitzustellen. Im April 2018 wurde das Analysenprojekt mit Mustern von 5 verschiedenen Firmen begonnen.

3 Analytik

3.1 Schwermetallspuren

3.1.1 Musterauswahl

Von jedem Hersteller wurden mindestens zwei Proben untersucht. Die Musterauswahl basiert auf den Herstellerangaben und auf Vorwissen zu Schwermetallvorkommen in Farbpigmenten (siehe Tabelle 1).

Farbe des Pigments	Möglicherweise enthaltene Schwermetalle
gelb	Pb , Sb, Co, Cd , Ni
orange	Pb , Hg , Cd
rot	Cd, Hg (Zinnober), Cr
violett	Co, Mn
blau	Co
grün	Zn, Cu, As (Schweinfurter Grün), Cr , Co

Tabelle 1: Möglicherweise enthaltene Schwermetalle bei verschiedenen Farben von Pigmenten (nach www.kremer-pigmente.com/de/pigmente-mit-giftigen-schwermetallen)

3.1.2 Analysenmethoden

Die Elementaranalyse wurde vom Eidgenössischen Institut für Metrologie (METAS), Bereich Analytische Chemie, mit ICP-MS durchgeführt, Nachweisgrenze 0.002 ppm. Die zu analysierenden Holipulver wurden in wässriger Salpetersäure unter Druck in einem Mikrowellenofen (CEM) während 2 Stunden bei 200 °C aufgeschlossen. Anschliessend wurde die klare Lösung (Holipulver auf Stärkebasis), bzw. die klare Lösung mit weissem Bodensatz (Holipulver auf Talk-Basis) mit Wasser verdünnt, filtriert und der Elementgehalt mittels ICP-MS (ICP-MS 7700x Agilent Technologies) bestimmt.

Cr-III ist mit ICP-MS nicht von Cr-VI unterscheidbar. Zur Bestimmung von Cr-VI wurde deshalb eine neue Analysenmethode angewendet, die auf spektroskopischer Bestimmung des Cr-VI beruht. Chrom VI oxidiert Diphenylcarbazid zu Diphenylcarbazon, welches mit Chrom einen rotviolett gefärbten Komplex bildet. Die Extinktion des Farbstoffes steht in linearer Beziehung zur Chrom VI - Konzentration und wird bei 540 nm gemessen. Dafür werden die Proben zunächst in Reinstwasser gelöst, dann durch einen Membranfilter filtriert. 20 mL der Probe wird mit 0.2 mL Schwefelsäurelösung 20 % und 0.4 mL Reinstwasser versetzt und nach 5 min Entwicklungszeit auf dem Fotometer bei 540 nm gegen einen Blindwert gemessen.

3.2 Korngrösseverteilung und Fasergehalt

3.2.1 Musterauswahl

Die Korngrösse wurde für dieselben Proben bestimmt wie die Schwermetallspuren. Der Asbest-, bzw. Fasergehalt wurde bei 2 Proben näher untersucht, die laut Herstellerangaben als Trägermaterial Talk enthalten.

3.2.2 Analysenmethoden

Die Korngrössenanalyse wurde mittels SEM/EDX und manueller Auszählung (jeweils ca. 200 Partikel) durch das Institut universitaire romand de Santé au Travail (IST) vorgenommen. Dabei wurde das Grössenspektrum 100 nm-100 µm untersucht. Der Asbest-, bzw. der Fasergehalt der Proben ist mit dieser Methode bestimmbar, wenn er mehr als 1% w/w ausmacht.

Die genauere Asbestbestimmung für zwei Talk-basierte Proben wurde gravimetrisch mit Polarisationsmikroskopie (microscopie optique à lumière polarisée, MOLP) durchgeführt.

4 Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Schwermetallanalyse

Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Elementaranalyse wieder. Die Bezeichnung A-E bezieht sich auf den Hersteller, die fortlaufenden Nummern sind unterschiedliche Farbpulver. Um einen Anhaltspunkt zu geben, welche Konzentrationen als gesundheitlich unbedenklich gelten können, sind zum Vergleich die Grenzwerte für pulverförmige Spielzeuge aus der Schweizer Spielzeugverordnung (Anhang 2, Ziffer 3. 11.) angegeben (Vergleichswert).

Da Cr-III und Cr-VI toxikologisch unterschiedlich bewertet werden, wurde für 7 Proben mit den höchsten Cr-Gehalten eine spezifische Methode für Cr-VI angewendet. Diese spektroskopische Methode (Bestimmungsgrenze 0.01 ppm Cr-VI) ist aber für die farbigen Holipulver nur bedingt geeignet. Zudem ist der Grenzwert für Cr-VI mit 0.02 ppm ausgesprochen niedrig. Die Bestimmungen sind deshalb nur bedingt aussagekräftig: Für 4 Proben waren die Ergebnisse so unklar, dass sie als «nicht bestimmbar» eingestuft wurden. Für drei Proben wurde ein Mittelwert aus 2-3 Messungen abgeleitet, der aber für zwei dieser Proben eine schlechte Wiederholbarkeit und schlechte Wiederfindung aufwies. Demnach ist hier Cr-VI ebenfalls nicht bestimmbar. Für eine Probe (E1) wurde bei jeder Messung ein Gehalt oberhalb des Vergleichswertes für Cr-VI gemessen.

Probe	Farbe	Ni (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Hg (ppm)	Pb (ppm)	Summenwert Cr (ppm)	Cr-VI (ppm)
Vergleichswert		75	3.8	1.9	7.5	13.5	Cr-III 35 Cr-VI 0.02	0.02
A1	gelb	1.88	0.48	0.02	0.02	0.43	0.93	<i>n.b.</i>
A2	orange	1.76	0.33	0.02	0.01	0.57	0.81	<i>n.b.</i>
B1	chrome	1.25	0.52	< 0.01	< 0.01	0.36	0.52	<i>n.a.</i>
B2	grün	0.53	0.49	<0.01	<0.01	0.30	0.83	<i>n.b.</i>
B3	rot	1.05	0.51	<0.01	<0.01	0.25	0.39	<i>n.a.</i>
C1	gelb	0.17	<0.01	<0.01	<0.01	0.19	0.36	<i>n.a.</i>
C2	grün	0.1	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	0.36	<i>n.a.</i>
D1	gelb	2.33	0.26	0.01	0.03	0.27	2.21	<i>n.b.</i>
D2	grün	4.69	0.31	0.01	0.03	0.24	6.48	<i>n.b.</i>
E1	grün	0.33	0.04	<0.01	<0.01	0.03	1.02	0.18
E2	orange	0.28	0.04	<0.01	<0.01	0.03	0.92	<i>n.b.</i>

Tabelle 2: Schwermetallanalysen der Holipulver und zum Vergleich die Grenzwerte für Schwermetalle in pulverförmigen Spielzeugen nach Spielzeugverordnung VSS, *n.b.* nicht bestimmbar, *n.a.* nicht analysiert

4.2 Ergebnisse der Korngrösse- und Asbestanalysen

Zwei der Proben (E1 und E2) enthielten Talk als Trägermaterial und wurden deshalb zusätzlich zur SEM/EDX-Analyse noch genauer auf Asbest untersucht. In keiner Probe wurde Asbest nachgewiesen.

Die Korngrösseverteilung und die exponierbaren Lungenbereiche sind in Tabelle 3 und 4 dargestellt.

Probe	100-500 nm (%)	500-1000 nm (%)	1000- 4000 nm (%)	>4000 nm (%)	Mittelwert (µm)	Median (µm)
A1	21.9	5.5	26.5	46.1	5.0	3.2
A2	9.6	9.2	32.9	48.2	5.2	3.6
B1	1.8	5.8	51.8	40.6	5.0	3.0
B2	4.7	16.8	37.1	41.4	5.0	2.8
B3	2.0	14.2	37.3	46.6	6.0	3.5
C1	6.6	30.3	43.9	19.3	2.9	1.3
C2	4.1	23.8	42.6	29.5	3.5	2.2
D1	8.3	14.8	41.5	35.4	4.4	1.9
D2	1.3	3.8	33.8	61.3	7.3	7.1
E1	4.0	6.0	61.8	28.1	3.9	2.5
E2	4.2	23.1	49.1	23.6	3.2	1.9

Tabelle 3: Ergebnisse der Korngrössenanalyse mit SEM-EDX, Auszählung von 200 Teilchen (Detektionslimite: 100 nm)

Probe	Elementaranalysen EDX	Inhalative Fraktion (%)	Thoraxfraktion (%)	Alveoläre Fraktion (%)
A1	O (78), Na (12), S (3), Ca (2)	89.9	80.6	59.7
A2	O (82), Na (7), Ca (5), P (3), S (1)	88.9	78.9	55.6
B1	O (69), Si (16), Mg (12), S (2)	89.6	82.4	61.0
B2	O (66), Si (18), Mg (14), S (1)	89.4	80.5	60.9
B3	O (64), Si (20), Mg (15)	89.3	79.7	59.9
C1	O (66), Si (19), Na (8), Cl (7)	93.5	89.6	79.4
C2	O (70), Si (18), Na (7), Cl (5)	91.5	87.0	68.2
D1	O (81), Na (7), Ca (6), P (2), S (2)	90.6	82.1	66.2
D2	O (86), Na (9), Cl (2), S (2)	84.3	67.7	38.4
E1	O (66), Si (19), Mg (15)	90.5	84.9	66.4
E2	O (66), Si (18), Mg (15)	93.2	89.9	76.7

Tabelle 4: Ergebnisse der Korngrösseanalyse bezogen auf exponierbare Lungenpartien, Klammerangaben Elementanalyse: Atomare Konzentration in %

Alle Holipulver sind demnach mindestens zu 38% alveolengängig, die meisten aber zu deutlich über 50%. Einatembar sind sie zu 84-93%. Die Elementaranalysen stimmen mit den Herstellerangaben überein, soweit diese vorhanden sind.

5 Diskussion

In Absprache zwischen BLV und BAG fallen Holipulver als Zubereitung unter die Chemikaliengesetzgebung (ChemG, SR 813.1). In der EU fehlt bislang eine einheitliche rechtliche Einstufung von Holipulvern.

Produktbezogene Grenzwerte gibt es für Zubereitungen nicht, d.h. es gilt die allgemeine Limite zur Angabe von gefährlichen Inhaltsstoffen von 0.1% (gilt auch für Verunreinigungen). Diese wurde durch die analysierten Proben in keinem Fall überschritten.

In Anbetracht der für Zubereitungen unüblichen, gesundheitsrelevanten Verwendung von Holipulvern wurden die Analysenwerte für Schwermetalle zusätzlich mit den Grenzwerten für pulverförmige Spielzeuge aus der Spielzeugverordnung (Verordnung des EDI über die Sicherheit von Spielzeug, VSS, SR 817.23.11) verglichen (siehe Anhang 2 Ziffer 3.11. Bst.). Alle Schwermetallspuren sind unterhalb dieser für Holipulver gesetzlich nicht ausschlaggebenden Vergleichswerte. Eine Besonderheit stellt der Summenwert für Cr dar, da hier unterschiedliche Vergleichswerte für verschiedene Oxidationsstufen des Cr existieren. Alle gemessenen Summenwerte für Cr liegen unterhalb des Vergleichswertes für Cr-III, jedoch oberhalb des Vergleichswertes für Cr-VI. Da das Mengenverhältnis zwischen beiden Oxidationsstufen unklar ist (meist überwiegt in Pigmenten das Cr-III bei weitem), kann mit dieser Methode nicht ausgeschlossen werden, dass Cr-VI in gesundheitsrelevanten Mengen vorliegt. Aus diesem Grund wurde zusätzlich eine neue Methode zur Bestimmung von Cr-VI getestet.

Durch die spezifische Analytik auf Cr-VI gibt es Hinweise darauf, dass die Konzentration in einigen Proben oberhalb dem Vergleichswert für Cr-VI liegt. Da Cr-VI als kanzerogen, mutagen und erbgutschädigend eingestuft ist, sowie sensibilisierende Eigenschaften hat, ist eine Gefährdung der Allgemeinbevölkerung durch die Verwendung von Holipulver deshalb im Prinzip möglich. Der Cr-VI-Vergleichswert ist allerdings ausserordentlich niedrig und geeignete Analysemethoden sind in den meisten Labors noch nicht etabliert.

In keiner der analysierten Proben auf Talk-basis wurde Asbest nachgewiesen. Allerdings sind die Pulver fast vollständig einatembar und in 10 von 11 Pulvern ist der alveolengängige Anteil grösser als 50%. Damit können sie bei Anwendung auf Holifestivals potentiell eine Feinstaubbelastung darstellen.