

Prüfbericht

Bestimmung der Migration von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus einer mit Polyurethan (PU)-ummantelten Gummiplatte

Die Ergebnisse des vorliegenden Prüfberichtes sind Eigentum des Auftraggebers. Bei der auszugsweisen Vervielfältigung oder der Veröffentlichung der Ergebnisse ist die schriftliche Zustimmung des Fraunhofer-Instituts für Verfahrenstechnik und Verpackung einzuholen.

Auftraggeber:	Conradi + Kaiser GmbH Gewerbegebiet Larsheck 56271 Kleinmaischeid
Auftragsnummer:	PA/4038/16
Auftrag vom:	15.1.2016
Probeneingang:	23.3.2016 (PU-ummantelte Gummiplatte), 31.3.2016 (Gummigranulat)
Prüfzeitraum:	31.3. – 13.6.2016
Berichtsdatum:	21.7.2016
Probenlagerung:	Restliches Prüfmaterial wird für die Dauer von sechs Monaten im Institut aufbewahrt.
Anzahl der Seiten des Berichts:	12

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster.



1 Fragestellung

Reifenrecyclathaltiges Gummigranulatmaterial, welches mit Polyurethan (PU) – ummantelt ist, soll in Fallschutzmatten (z.B. Sportböden) für Anlagen im Außenbereich eingesetzt werden. Reifenrecyclat ist üblicherweise mit Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) belastet. Die PU-Ummantelung soll als funktionelle Barriere hinsichtlich der Migration von PAK aus dem Gummigranulat selbst dienen. Die Untersuchung sollte zeigen, inwieweit die PU-Ummantelung der Gummiplatte die Ausdiffusion von PAK im Vergleich zu dem nicht ummantelten Gummigranulat reduzieren kann und mit welcher PAK-Exposition über möglichen Hautkontakt für einen Nutzer solcher Anlagen zu rechnen ist.

Methodisch wurden hierzu zunächst die Gehalte der folgenden PAK im Gummigranulatmaterial bestimmt:

Benzo[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[j]fluoranthren, Benzo[e]pyren, Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen.

Desweiteren wurde die Migration dieser Substanzen vergleichend aus der PU-ummantelten Gummiplatte und dem Gummigranulat auf das Adsorbens Tenax® für unterschiedliche Kontaktbedingungen gemessen. Das Adsorbens Tenax® wurde aufgrund seiner großen spezifischen Oberfläche und seinen guten Adsorptionseigenschaften als Simulanz für einen Hautkontakt für die Migrationsuntersuchungen gewählt.

2 Probenmaterial

Der Auftraggeber stellte folgendes Probenmaterial zur Verfügung:

	Bezeichnung Auftraggeber
Muster 1	Gummigranulat (s. Abbildung links)
Muster 2	PU-ummantelte Gummiplatte, rot (s. Abbildung rechts)



Abbildung: Gummigranulat (links) und PU-ummantelte Gummiplatte (rechts)

3 Methoden

3.1 Extraktion

Das Muster 1 (Gummigranulat) wurde zunächst mit einer Zentrifugalmühle (Retsch ZM-200) auf eine Partikelgröße von ≤ 750 Mikrometer vermahlen. Das Granulat wurde dazu mit flüssigem Stickstoff versprödet.

Ca. 0,5 g des vermahlenden und homogenen Musters wurden nach Zugabe eines isotope markierten PAK-Standard-Mix (interner Standard) mit Cyclohexan mittels beschleunigter Lösungsmittel extraktion (Dionex/Thermo ASE 200) und den folgenden Extraktionsbedingungen extrahiert:

Druck: 100 bar, Temperatur: 100 °C, Zyklen: 3 á 15 min (statisch).

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Extraktion wurde das Material mit frischem Lösungsmittel nachextrahiert.

Die Extrakte wurden mittels Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction; SPE) aufbereitet (SPE-Säule: Typ Strata SI-1 Silica; 55 μ m, 70 A; Phenomenex). Das SPE-Eluat wurde unter einem Stickstoffstrom auf 1 ml Endvolumen aufkonzentriert und mittels GC-MS gemessen.

Die Bestimmung erfolgte als Dreifachansatz.

3.2 Migrationsansätze

Methode:	Europäische Norm EN 1186-13b
Simulanz:	modifiziertes Polyphenylenoxid (MPPO, Tenax®)
Kontaktzeit und -temperatur:	1 d / 20 °C 10 d / 40 °C 10 d / 60 °C
Kontaktfläche/Volumen:	11 g / 0,48 dm ² Muster 1 / 3 g Tenax® 349 g / 1,5 dm ² Muster 2 / 6 g Tenax®

Eine Menge von 11 g von Muster 1 (Gummigranulat) wurde in eine handelsübliche Petrischale aus Glas eingewogen und darin gleichmäßig verteilt, mit einer Glasplatte etwas angepresst, so dass eine Schicht mit einer Oberfläche von 0,48 dm² entstanden ist. Dieser Probenvorbereitungsschritt wurde ausgewählt, um die Experimente besser miteinander vergleichbar zu machen. Das in der Petrischale angedrückte Granulat sollte hierbei eine fertige Platte simulieren. Die Oberfläche wurde anschließend mit Tenax® bestreut (einseitiger Schichtkontakt).

Im Prüfansatz mit Muster 2 (PU-ummantelte Platte – ermitteltes Flächengewicht: 233 g/dm²) wurde eine Fläche von 1,5 dm² ausgeschnitten und mit Tenax® bestreut (einseitiger Schichtkontakt).

Nach Abschluss der Kontaktzeit für die drei durchgeführten Testbedingungen wurde der Migrationskontakt durch Abnehmen des Tenax®-Pulvers von den Prüflingen beendet. Anschließend wurde das Tenax® unter Zugabe eines isopenmarkierten PAK-Standard-Mix (interner Standard) mit n-Hexan für 24 Stunden bei 40 °C extrahiert und die n-Hexan-Extrakte vor der GC-MS-Messung wie unter Punkt 3.1 beschrieben mittels SPE aufgereinigt.

Die Bestimmung erfolgte als Dreifachansatz.

3.1 Quantifizierung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

Akkreditierte Fraunhofer IVV Methode PA 1.601

Der Gehalt an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in den Extraktions- und Migrationsansätzen wurde durch Messung mit einem niederauflösenden Massenspektrometer (Shimadzu QP 2010 Plus) im *Single Ion Monitoring* (SIM)-Modus bestimmt.

Die Quantifizierung erfolgte über die deuterierten Standardsubstanzen als interne Standards gegen eine externe Kalibrierung.

4 Ergebnisse

4.1 Gehalt an PAK im Material

Tabelle: Gehalt im Material - Muster 1 (Gummigranulat)

Analyt	Materialgehalt [mg/kg]	Nachweisgrenze (NWG) [mg/kg]
Benzo[a]anthracen	0,05	0,03
Chrysen	0,06	0,04
Benzo[b]fluoranthen	0,29	0,08
Benzo[k]fluoranthen	0,12	0,08
Benzo[j]fluoranthen	0,08	0,08
Benzo[e]pyren	1,61	0,10
Benzo[a]pyren	0,75	0,10
Dibenz[a,h]anthracen	< NWG	0,02
Summe der quantifizierten PAK	2,96	

4.2 Migration von PAK auf Tenax®

Tabelle 1: Gewichtsbezogene Migration auf Tenax® - Muster 1 (Gummigranulat)

Analyt	Gewichtsbezogene Migration [$\mu\text{g}/\text{kg}$] *		
	1 d / 20 °C	10 d / 40 °C	10 d / 60 °C
Benzo[a]anthracen	< NWG (NWG: 0,10)	0,78 (NWG: 0,10)	3,36 (NWG: 0,10)
Chrysen	< NWG (NWG: 0,10)	2,25 (NWG: 0,10)	7,89 (NWG: 0,10)
Benzo[b]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,10)	0,59 (NWG: 0,10)	2,58 (NWG: 0,10)
Benzo[k]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,20)	0,30 (NWG: 0,20)	0,87 (NWG: 0,20)
Benzo[j]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,20)	0,53 (NWG: 0,20)	0,73 (NWG: 0,20)
Benzo[e]pyren	< NWG (NWG: 0,10)	0,89 (NWG: 0,10)	6,46 (NWG: 0,10)
Benzo[a]pyren	< NWG (NWG: 0,10)	0,39 (NWG: 0,10)	2,86 (NWG: 0,10)
Dibenz[a,h]anthracen	< NWG (NWG: 0,20)	< NWG (NWG: 0,20)	< NWG (NWG: 0,20)
Summe	< NWG	5,73	24,75

Anmerkung*: Die Werte beziehen sich auf die Migration des Analyten in Mikrogramm aus einem Kilogramm des Gummigranulats.

Tabelle 2: Flächenbezogene Migration auf Tenax® - Muster 1 (Gummigranulat)

Analyt	Flächenbezogene Migration [$\mu\text{g}/\text{dm}^2$] *		
	1 d / 20 °C	10 d / 40 °C	10 d / 60 °C
Benzo[a]anthracen	< NWG (NWG: 0,002)	0,02 (NWG: 0,002)	0,07 (NWG: 0,002)
Chrysen	< NWG (NWG: 0,002)	0,05 (NWG: 0,002)	0,17 (NWG: 0,002)
Benzo[b]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,002)	0,01 (NWG: 0,002)	0,06 (NWG: 0,002)
Benzo[k]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,004)	0,01 (NWG: 0,004)	0,02 (NWG: 0,004)
Benzo[j]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,004)	0,01 (NWG: 0,004)	0,02 (NWG: 0,004)
Benzo[e]pyren	< NWG (NWG: 0,002)	0,02 (NWG: 0,002)	0,14 (NWG: 0,002)
Benzo[a]pyren	< NWG (NWG: 0,002)	0,01 (NWG: 0,002)	0,03 (NWG: 0,002)
Dibenz[a,h]anthracen	< NWG (NWG: 0,004)	< NWG (NWG: 0,004)	< NWG (NWG: 0,004)
Summe	< NWG	0,13	0,51

Anmerkung*: Die Werte sind berechnet auf Basis des Kontaktfläche/Volumen – Verhältnis des durchgeführten Experiments von 22 g / dm².

Tabelle 3: Umrechnung der Migration von Tenax® - Muster 1 (Gummigranulat) auf die Bedingungen der Untersuchung von Muster 2

Analyt	Flächenbezogene Migration [$\mu\text{g}/\text{dm}^2$] *		
	1 d / 20 °C	10 d / 40 °C	10 d / 60 °C
Benzo[a]anthracen	< NWG (NWG: 0,02)	0,17 (NWG: 0,02)	0,71 (NWG: 0,02)
Chrysen	< NWG (NWG: 0,02)	0,47 (NWG: 0,02)	1,66 (NWG: 0,02)
Benzo[b]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,02)	0,12 (NWG: 0,02)	0,54 (NWG: 0,02)
Benzo[k]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,04)	0,06 (NWG: 0,04)	0,18 (NWG: 0,04)
Benzo[j]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,04)	0,11 (NWG: 0,04)	0,15 (NWG: 0,04)
Benzo[e]pyren	< NWG (NWG: 0,02)	0,19 (NWG: 0,02)	1,36 (NWG: 0,02)
Benzo[a]pyren	< NWG (NWG: 0,02)	0,08 (NWG: 0,02)	0,60 (NWG: 0,02)
Dibenz[a,h]anthracen	< NWG (NWG: 0,0044)	< NWG (NWG: 0,04)	< NWG (NWG: 0,0044)
Summe	< NWG	1,20	5,20

Anmerkung*: Die Werte in dieser Tabelle sind zur Anstellung eines direkten Vergleichs mit den Werten der PU-ummantelten Gummipplatten auf deren Flächengewicht von $233 \text{ g}/\text{dm}^2$ bezogen. Zugrundliegend für die Berechnung wird von 210 g Gummigranulat ausgegangen, welches für die Herstellung eines Quadratdezimeters der fertigen Gummipplatte benötigt wird, bei einem zu subtrahierenden 10 % - igem Masseanteil von Polyurethan (Quelle: Datenblatt – Physikalische Spezifikationen der Firma Conradi + Kaiser GmbH) in den fertigen Platten.

Tabelle 4: Gewichtsbezogene Migration auf Tenax® - Muster 2 (PU-ummantelte Gummipatte)

Analyt	Gewichtsbezogene Migration [$\mu\text{g}/\text{kg}$] *		
	1 d / 20 °C	10 d / 40 °C	10 d / 60 °C
Benzo[a]anthracen	< NWG (NWG: 0,05)	0,28 (NWG: 0,05)	1,27 (NWG: 0,05)
Chrysen	< NWG (NWG: 0,05)	0,47 (NWG: 0,05)	1,84 (NWG: 0,05)
Benzo[b]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,10)	< NWG (NWG: 0,10)	0,28 (NWG: 0,10)
Benzo[k]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,10)	< NWG (NWG: 0,10)	< NWG (NWG: 0,10)
Benzo[j]fluoranthen	< NWG (NWG: 0,10)	< NWG (NWG: 0,10)	< NWG (NWG: 0,10)
Benzo[e]pyren	< NWG (NWG: 0,10)	< NWG (NWG: 0,10)	0,47 (NWG: 0,10)
Benzo[a]pyren	< NWG (NWG: 0,05)	< NWG (NWG: 0,05)	0,27 (NWG: 0,05)
Dibenz[a,h]anthracen	< NWG (NWG: 0,10)	< NWG (NWG: 0,10)	< NWG (NWG: 0,10)
Summe	< NWG	0,75	4,13

Anmerkung*: Die Werte beziehen sich auf die Migration des Analyten in Mikrogramm aus einem Kilogramm der PU-ummantelten Gummipatte.

Tabelle 5: Flächenbezogene Migration auf Tenax® - Muster 2 (PU-ummantelte Gummipolplatte)

Analyt	Flächenbezogene Migration [$\mu\text{g}/\text{dm}^2$]*		
	1 d / 20 °C	10 d / 40 °C	10 d / 60 °C
Benzo[a]anthracen	< NWG (NWG: 0,01)	0,07 (NWG: 0,01)	0,38 (NWG: 0,01)
Chrysen	< NWG (NWG: 0,01)	0,11 (NWG: 0,01)	0,43 (NWG: 0,01)
Benzo[b]fluoranthren	< NWG (NWG: 0,01)	< NWG (NWG: 0,01)	0,07 (NWG: 0,01)
Benzo[k]fluoranthren	< NWG (NWG: 0,01)	< NWG (NWG: 0,01)	< NWG (NWG: 0,01)
Benzo[j]fluoranthren	< NWG (NWG: 0,01)	< NWG (NWG: 0,01)	< NWG (NWG: 0,01)
Benzo[e]pyren	< NWG (NWG: 0,01)	< NWG (NWG: 0,01)	0,11 (NWG: 0,01)
Benzo[a]pyren	< NWG (NWG: 0,01)	< NWG (NWG: 0,01)	0,06 (NWG: 0,01)
Dibenz[a,h]anthracen	< NWG (NWG: 0,01)	< NWG (NWG: 0,01)	< NWG (NWG: 0,01)
Summe	< NWG	0,18	1,05

Anmerkung*: Berechnet auf Basis eines Gummipolplattengewichts von 233 g/dm².

5 Diskussion und Bewertung der Ergebnisse

Die Migration aus dem Gummigranulat selbst und aus der PU-ummantelten Gummiplatte auf das Adsorbens Tenax® wurde für verschiedene Kontaktbedingungen bestimmt, um daraus das mögliche Verbesserungspotenzial im Sinne einer Retardierung der Freisetzung von PAK erkennen zu können. Ein solcher Effekt konnte insbesondere bei den Testtemperaturen 40 °C und 60 °C erkannt werden. Die PU-Ummantelung erbringt unter Betrachtung der flächenbezogenen Migration demnach eine Verbesserung um etwa einen Faktor 4 - 5.

Nach einem kurzzeitigen Kontakt der PU-ummantelten Gummiplatte (1 d / 20 °C) war ein Übergang der 8 untersuchten PAK auf das Adsorbens Tenax® bei einer Nachweisgrenze von 0,01 µg/dm² nicht nachweisbar. Nach einer Kontaktzeit von 10 d / 40 °C wurde ein Übergang von Benzo[a]anthracen mit 0,07 µg/dm² und Chrysen mit 0,11 µg/dm² gemessen. Nach einem Migrationskontakt von 10 d / 60 °C wurden Einzelkonzentrationen an Benzo[b]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Benzo[e]pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen von 0,07 bis 0,43 µg/dm² bestimmt. Alle jeweils nicht genannten PAK (vgl. Abschnitt 4.2, Tabelle 5) waren unter den angegebenen Testbedingungen auf Tenax® nicht nachweisbar (NWG = 0,01 µg/dm²).

Für die Bewertung des Übergangs der 8 untersuchten PAK auf die Haut eines Nutzers solcher Böden in Sportanlagen existieren keine direkt anwendbaren Rechtsgrundlagen. Folgende zwei Definitionen sind hier hilfreich für die weitere Diskussion und Bewertung:

- Externe Exposition = Übergang von PAK aus der Gummimatte auf die Haut (simuliert durch den Tenax®-Test)
- Interne Exposition = die im menschlichen Körper bioverfügbare Menge an PAK.

Für Benzo[a]pyren existiert eine orale Referenzdosis der EPA (US Environmental Protection Agency) für Trinkwasser (2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories). Demnach ist für Benzo[a]pyren ein maximal zulässiger Gehalt von 0,2 µg/L (200 ng/L) Trinkwasser durch die EPA als Grenzwert festgelegt.

Unter der Worst Case Annahme, dass die externe Exposition quantitativ in interne Exposition umgesetzt wird (die komplett über die Haut aufgenommene Menge wird intern bioverfügbar), und unter der Annahme, dass die interne Exposition zur gleichen Bioverfügbarkeit führt wie die orale Aufnahme, lässt sich der Trinkwassergrenzwert als Referenz für eine Bewertung heranziehen.

Für die Darstellung des möglichen Expositionsszenarios werden im folgenden die Migrationsergebnisse an der PU-ummantelten Gummiplatte aus dem Test mit der Kontaktzeit von 10 d / 40 °C herangezogen. Für die Simulation des Überganges auf die Haut eines Nutzers, der mit Füßen, Händen, sitzend oder liegend für 30 – 60 Minuten Kontakt haben könnte, stellt dies sicherlich schon eine stark überzogene Kontaktbedingungen dar. Die Migration (Annahme: entspricht Übergang auf die Haut) von Benzo[a]pyren war unter dieser Bedingung bei einer Nachweisgrenze von 0,01 µg/dm² nicht nachweisbar.

Unter der Annahme, dass ein Nutzer mit einer Hautfläche von 6 dm² Kontakt zur Gummimatte hat, ergibt sich infolge aus dem Wert für die Nachweisgrenze als maximale interne Exposition ein Wert von 0,06 µg/Person an Benzo[a]pyren. Nach den oben genannten Definitionen entspricht dies einem Gehalt von 0,06 µg/kg Benzo[a]pyren im Trinkwasser unter der Annahme, dass der Nutzer ein Liter Wasser konsumiert. Selbst nach diesem konservativen Expositionsszenario wird der von der EPA vorgegebene Grenzwert für Benzo[a]pyren bei dem untersuchten Muster um den Faktor 3,3 unterschritten. Für die anderen detektierten PAK sind von der EPA keine Grenzen definiert. Die Verwendung von Benzo[a]pyren als Leitsubstanz zur Bewertung von PAK-Gemischen ist jedoch wissenschaftlich akzeptiert.¹

Es ist davon auszugehen, dass das hier dargestellte Expositionsszenario mit einer großen einseitigen Unsicherheit nach unten behaftet ist. Mit anderen Worten: die PAK-Exposition eines Nutzers solcher PU-ummantelten Gummiplatten wird in der Realität sehr viel niedriger sein. Die Gründe hierfür liegen vor allem in den sehr strengen Prüfbedingungen und in der Gleichsetzung der externen mit der internen Exposition. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass es sich bei dem Produkt um eine Außenanwendung handelt, die zu einer zeitlichen Abnahme des PAK-Gehaltes in den Matten aufgrund von Ausdiffusion und Auswaschung führt und dadurch zu einem abnehmenden Expositionspotenzial.

6 Unterschriften

Fraunhofer-Institut
Verfahrenstechnik
und Verpackung

Dr. Roland Franz
(Abteilungsleiter Produktsicherheit und Analytik)

Freising, 21.7.2016

Dipl.-Ing. (FH) Ludwig Gruber
(Prüfleiter Störstoffanalytik)

¹ FoBiG (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe e.V.) (1999, Korrektur 2004)
Grundlagen für die Bewertung von Kontaminationen des Bodens mit Polyzyklischen
Aromatischen Kohlenwasserstoffen. Teil B: Ableitung von Prüfwerten