

# Dioxine in Spielzeug



Fortschritte in der Wissenschaft sowie beim Umwelt- und Verbraucherschutz haben zu Verboten und Beschränkungen von gefährlichen und potentiell gefährlichen Stoffen in Konsumprodukten beigetragen. Beißspielzeug für Kleinkinder, Lebensmittelverpackungen und Küchenutensilien gehören zu den in Europa gesetzlich regulierten Produkten. Nichtsdestotrotz, gibt es noch große gesetzliche Lücken hinsichtlich der Belastung von solchen Produkten durch so genannte schwer abbaubare organische Schadstoffe (Persistent Organic Pollutants, POPs).

POPs sind langlebig, giftig, reichern sich in Lebewesen an und werden mit den Wasser- und Windströmungen weiträumig über unseren Planeten verteilt. Diese Stoffe gelten deshalb als nicht regulierbar und sollen über die Stockholm-Konvention, ein rechtlich bindendes internationales Übereinkommen zur Reduzierung und Eliminierung von POPs, weltweit geächtet werden. Die aktuelle POPs-Liste der Stockholm-Konvention enthält 28 Substanzen.

Dazu gehören hormonschädliche bromierte Flammschutzmittel (BFR), die in Gehäusen von Computern, Fernsehern und vielen anderen Elektrogeräten enthalten sind. Ebenfalls auf der POPs-Liste sind die hochgiftigen polychlorierten Dioxine und Furane (PCDD/F). Trotz ähnlicher Eigenschaften sind dagegen polybromierte Dioxine und Furane (PBDD/F) noch nicht auf dieser Liste. PBDD/F können bei der Produktion von BFR sowie der thermischen Zersetzung von BFR-haltigen Kunststoffabfällen entstehen und letztlich auch daraus hergestellte Recyclingprodukte kontaminieren. Dies aufzuzeigen, war Gegenstand der hier beschriebenen Testreihe.

## Einführung

Die im Oktober 2018 von mehreren Umweltverbänden veröffentlichte Studie „Gefährliches Recycling - Wie Gifte aus Elektroschrott in Alltagsprodukten landen“ belegte, dass Kunststoffe aus Elektroschrott, die umwelt- und gesundheitsschädliche bromierte Flammschutzmittel (BFR) enthalten, recycelt und zu Billigprodukten wie Spielzeug, Haarschmuck oder Küchenutensilien verarbeitet werden. Im Fokus der Tests standen die unter der Stockholm-Konvention für langlebige organische Schadstoffe (Persistent Organic Pollutants, POPs) weltweit verbotenen polybromierten Diphenylether (PBDE) OctaBDE und DecaBDE sowie Hexabromocyclododecan (HBCD).

In mehr als 100 Produkten aus 19 europäischen Ländern wurden diese Stoffe in teils hohen Konzentrationen nachgewiesen. Durch eine gesetzliche Ausnahmeregelung, die auch auf Druck der EU zustande kam, dürfen Produkte aus Recyclingmaterialien eine 100-fach höhere Konzentration an PBDE enthalten, als Produkte aus neuen Rohstoffen (1000 ppm gegenüber 10 ppm). Es gelten demnach niedrigere Sicherheitsstandards für Recyclingprodukte, als für Produkte aus neuen Materialien. Zur Belastung mit BFR gesellen sich mögliche weitere Umwelt- und Gesundheitsrisiken durch polybromierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF).

Bromierte Dioxine und Furane PBDD/F wiederum, können als Verunreinigung bei der Produktion von bromierten Flammschutzmitteln entstehen, im Brandfall, wenn PBDE-haltige Elektrogeräte mit verbrennen, sowie bei der thermischen Zersetzung von Kunststoffabfällen aus Elektroschrott, bevor sie dem Recycling zugeführt

werden. PBDD/F können dann als unbeabsichtigte Nebenprodukte in Konsumartikeln enthalten sein, die aus solchen Recyclingmaterialien hergestellt wurden.

Sogenannte Kunststoff-Mischfraktionen aus Elektroschrott und Bauteilen von ausgedienten Fahrzeugen stellen daher wegen ihres möglichen PBDD-F-Gehaltes ein zusätzliches Risiko für die Umwelt und die menschliche Gesundheit dar. Dies betrifft nicht nur Verbraucher\*innen in Europa: Ein Großteil des Elektroschrotts aus Europa und Nordamerika wird unkontrolliert und meist illegal in Entwicklungs- und Schwellenländern mit niedrigen Umwelt- und Sicherheitsstandards exportiert. Sie gefährden dort die Umwelt und die Gesundheit von tausenden ungeschützten Arbeiter\*innen und werden auch in Form von Billigprodukten bei uns reimportiert.

### Auswahl der getesteten Produkte

Ausgewählt und analysiert wurden 8 Spielzeuge und eine Haarlammer aus schwarzem Recyclingkunststoff, die charakteristische Färbung für Kunststoffmischfraktionen aus Elektroschrott. Die Produkte waren in 7 verschiedenen Ländern auf 4 Kontinenten eingekauft worden, vier davon in Europa, zwei in der Tschechischen Republik, jeweils eines in Frankreich und Deutschland.

Alle neun Produkte waren zuvor bereits im Rahmen mehrerer größerer Studien auf bromierte Flammschutzmittel (BFR), insbesondere auf die polybromierten Diphenylether (PBDE) Octa- und

DecaBDE sowie auf Hexobromcyclododecan (HBCD) getestet worden. Es wurden zudem Produkte ausgewählt bei denen mehr als 500 ppm (1 ppm = 1 Millionstel Teil) und über 250 ppm DecaBDE gemessen worden waren.

Zwei der ausgewählten Testprodukte stammten aus Nigeria (NIG\_06 und NIG\_11), eines aus Indien (IND\_11), ein weiteres aus Argentinien (ARG\_04). Alle drei wurden aus einer Reihe von Produkten aus Afrika, Asien und Lateinamerika ausgewählt, die für eine 2017 durchgeführte PBDE-Testreihe eingekauft worden waren (DiGangi, Strakova et al. 2017). Zwei weitere Proben (JI\_11 und SIX\_02) stammen aus einer tschechischen Testreihe von 2017 (Strakova and Petrlik 2017), die drei restlichen schließlich, stammen aus Frankreich (FR-T-3), Deutschland (D-T07) und Portugal (PT-T-10a) und gehörten zu den 109 Testprodukten zur Studie "Gefährliches Recycling - wie Gifte aus Elektroschrott in Alltagsprodukten landen" ("Toxic Loophole", Strakova, Jensen et al. 2018).

### Ergebnisse

In allen neun getesteten Produkten wurden signifikante Mengen an polybromierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PBDD/F) gemessen (siehe Tabelle 2). Das in Deutschland gekaufte Produkt, ein Zauberwürfel-Schlüsselanhänger, war am höchsten belastet. Der dafür ermittelte Wert von 386.000 pg/kg (56-3.800 pg WHO-TEQ/g) den in der deutschen Chemikalienverbots-Verordnung für bromierte Dioxine festgelegten Wert.

**Tabelle 1: Übersicht der getesteten Testprodukte.**

Proben-Nr.	Herkunftsland	Name/Beschreibung	Gekauft in
ARG_04	Argentinien	Rubik's-ähnlicher Zauberwürfel	2016
JI_11	Tschechische Republik	Zauberwürfel	2017
SIX_02	Tschechische Republik	Haarklammer	2017
FR-T-3	Frankreich	Spielzeugpistole	2018
D-107	Deutschland	Schlüsselanhänger mit Zauberwürfel	2018
IND_11	Indien	Rubik's-ähnlicher Zauberwürfel	2016
NIG_06	Nigeria	Rubik's-ähnlicher Zauberwürfel	2016
NIG_11	Nigeria	Rubik's-ähnlicher Zauberwürfel	2016
PT-T-10a	Portugal	Spielzeuggitarre	2018

Die zuständigen Behörden wurden vom BUND darüber informiert, damit das Produkt umgehend vom Markt genommen wird.

Insgesamt lagen die ermittelten PBDD/F-Konzentrationen bei 5,600–386,000 pg/kg (56–3,800 pg WHO-TEQ/g). In einem vergleichbaren Bereich liegen auch die Werte für PBDD/F wie sie im Filterstaub und Bodenschlacken von Müllverbrennungsanlagen gemessen werden.

Die Werte für Dioxin-ähnliche Aktivität nach dem sog. DR CALUX Test lagen zwischen 210 und 17.000 pg TEQ/g, wobei 1.000 pg TEQ/g als Äquivalent zum unter der Stockholm-Konvention vorgeschlagenen Grenzwert für die verbotenen chlorierten Dioxine angesehen werden können. Dieser Grenzwert wurde in einem Zauberwürfel aus der Tschechischen Republik und in Rubik's-ähnlichen Zauberwürfeln aus Argentinien, Indien und Nigeria überschritten. Zudem lag die in vielen der getesteten Produkte gemessene sog. Dioxin-ähnliche Aktivität in einem ähnlichen Spektrum wie bei Filtern von Müllverbrennungsanlagen, wo nach DR CALUX Test Werte von 370–25.000 pg TEQ/g ermittelt werden. Eine Dioxin-ähnliche Aktivität in einem solchen Bereich

wiesen ein Zauberwürfel aus Tschechien, eine Spielzeugpistole aus Frankreich, ein Zauberwürfel-Anhänger aus Deutschland sowie die Zauberwürfel aus Argentinien, Indien und Nigeria.

Bodenasche von Müllverbrennungsanlagen in Taiwan gemessen wurden (1.600–31.000 pg/g und 28–61 pg TEQ/g). In einigen der untersuchten Spielzeuge wurden höhere Konzentrationen ermittelt, als in den Resten von Leiterplatten nach der Pyrolyse (231–490 pg I-TEQ/g) sowie in der Asche von Müllverbrennungsanlagen nach der sog. De-novo-Synthese (7.200 pg/g PBDD/F).

### Bromierte Dioxine und ihr toxisches Potential

Der Begriff „bromierte Dioxine“ meint zwei Gruppen von Chemikalien, polybromierte Dibenzo-p-Dioxine (PBDD) und polybromierte Dibenzofurane (PBDF). Beide Stoff-Gruppen sind seit 1986 als potentielle Nebenprodukte von Mischungen polybromierter Diphenylether (PBDE) bekannt. Diese Konstellation ist vergleichbar zu den Verunreinigungen von polychlorierten Biphenylen (PCB) mit chlorierten Dioxinen und Furanen (PCDD/F).

Chlorierte Dioxine und Furane (PCDD/F) sind als extrem giftig

**Tabelle 2: Analyse-Ergebnisse für PBDD/PBDF, DR CALUX Test, PBDE und HBCD**

Land / Proben-Nr.	Name	PBDD/PBDF (pg TEQ/g) <sup>1</sup>	PBDD/PBDF (pg/g)	CALUX-DR (pg BEQ/g)	PBDE (ug/g) <sup>1</sup>	HBCD (ug/g)
Argentinien ARG_04	Zauberwürfel Rubik's-ähnlich	727	170.754	1.200	708	1
Tschechien JI_11	Zauberwürfel	2.159	224.097	17.000	2.614	91
Tschechien SIX_02	Haarklammer	60	5.593	210	1.623	8
Frankreich FR-T-3	Spielzeugpistole	2.058	219.385	520	1.077	1
Deutschland D-T07	Zauberwürfel- Anhänger	3.821	385.856	820	511	2
Indien IND_11	Zauberwürfel Rubik's-ähnlich	690	87.416	1.300	593	2
Nigeria NIG_06	Zauberwürfel Rubik's-ähnlich	860	203.362	4.800	1.780	9
Nigeria NIG_11	Zauberwürfel Rubik's-ähnlich	56	6.694	370	1.218	8
Portugal PT-T-10a	Kleine Spielzeuggitarre	1.137	98.745	270	3.318	2

<sup>1</sup> Summe aus Kongeneren in handelsüblichen PentaBDE, OctaBDE and DecaBDE.

bekannt. Zu den in zahlreichen epidemiologischen Studien dokumentierten Auswirkungen gehören Herz- und Kreislauferkrankungen, Diabetes, Krebs, Porphyrie – eine extrem seltene Stoffwechselerkrankung –, Endometriose, ebenso wie hormonbedingte Störungen des Immunsystems und der Schilddrüsenfunktion. Chlorierte Dioxine wurden in den 1970er-Jahren öffentlich bekannt durch den Einsatz von Agent Orange, einer von der US-Armee während des Vietnam-Krieges als Entlaubungsmittel eingesetzten Pestizid-Mischung. Dabei wurden nach Schätzungen der vietnamesischen Regierung an die 400.000 Menschen getötet oder verstümmelt. Rund 500.000 Kinder kamen mit Behinderungen auf die Welt, weitere 2 Millionen Menschen erlitten Krebs und andere Erkrankungen.

Ein ähnliches toxisches Potential wie den chlorierten wird auch polybromierten Dioxinen und Furanen (PBDD/F) zugeschrieben. PBDD/F können auch das Hormonsystem stören und gelten deshalb als hormonschädliche Stoffe, sogenannte endokrine Disruptoren (ED). ED können u. a. die Funktion der Schilddrüse und die Entwicklung des Gehirns beeinträchtigen. Lern- und Verhaltensstörungen bei Kindern (z. B. ADHS) und verminderte Fruchtbarkeit gehören zu den möglichen Folgen. Besonders gefährlich sind ED in frühen Entwicklungsstadien, also für Foeten und Kleinkinder. Im Tierversuch mit Mäusen wurden bei den Nachkommen Störungen des Gedächtnisses und des emotionalen Gleichgewichts festgestellt.

In weiteren Studien wurden BFR und PBDD/F in Staubproben aus Haushalten, Büros und elektronischen Geräten nachgewiesen. Mögliche Quellen sind Gehäuse und andere Bauteile von elektrischen und elektronischen Geräten wie Fernseher oder Computer. Auch wenn die darin gemessenen Konzentrationen niedriger sind, als in elektronischen Geräten, gilt Hausstaub als eine der PBDD/F-Hauptbelastungsquellen für den Menschen, während unkontrolliertes Recycling von Elektroschrott eine wichtige Quelle für die Belastung der Umwelt darstellt.

In mehreren Studien aus Belgien, Japan, Irland, Schweden und Vietnam wurden PBDD/F-Konzentrationen von bis zu 300 pg/g in der Muttermilch nachgewiesen. Ebenso wurden PBDD/F im Blut von Arbeitern bei der Produktion von PBDE-haltigen Epoxidharzen gefunden. Feuerwehrleute gehören ebenfalls zu den berufsbedingt exponierten Gruppen, insbesondere bei Bränden mit PBDE/F-haltigen Materialien. Hier wurden Werte von bis zu 734 pg/g TEQ im Blut gemessen (für Quellen: Siehe Original-Report "Toxic Soup: Dioxins in Plastic Toys").

## Gesetzliche Vorgaben

Das einzige echte Verbot von bromierten Dioxinen in Konsumprodukten ist in einem deutschen Gesetz vom 20. Januar 2017 (Verordnung zur Neuregelung nationaler Vorschriften über das Inverkehrbringen und die Abgabe von Chemikalien) zur Beschränkung von bestimmten PBDD/F-Kongeneren festgehalten. Nur eines der getesteten Produkte, ausgerechnet der in Deutschland gekaufte Zauberwürfel-Anhänger, überschreitet die darin vorgegebenen Grenzwerte für bromierte Dioxine und Furane. Es sind keine weiteren gesetzlichen Maßnahmen bekannt, die eine Belastung der Verbraucher\*innen durch PBDD/F in Spielzeugen, Hygieneprodukten oder anderen Alltagsprodukten beschränken oder verbieten.

Die Ergebnisse des vorliegenden Berichtes zeigen erneut, dass die gegenwärtigen Gesetze Mensch und Umwelt nicht vor bromierten Giften schützen können. Wie unsinnig die Ausnahmeregelung für PBDE in Recyclingprodukten (1.000 ppm statt 10 ppm bei Neuware) ist, zeigt das Beispiel des im Rahmen dieses Tests untersuchten Zauberwürfel-Anhängers aus Deutschland. Dieser bliebe mit jeweils 500 und 300 ppm für PBDE und DecaBDE im Rahmen des Erlaubten. Allerdings enthält dasselbe Produkt zusätzliche 385.856 pg/g PBDD/F (3.821 pg WHO-TEQ/g), mehr als Materialien die als gefährlicher Abfall entsorgt werden müssen.

Ein Vergleich der PBDD/F- und PBDE-Werte in den für diesen Bericht untersuchten Proben mit derzeit geltenden (oder vorgeschlagenen) gesetzlichen Vorgaben zeigt Tabelle 3. Wie bereits angemerkt, verstößt ausgerechnet das in Deutschland erstandene Produkt die in Deutschland geltenden PBDD/F-Grenzwerte für Konsumprodukte. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine Implementierung dieser deutschen Regulierung wegen der vorgeschriebenen, sehr teuren und aufwändigen GC-MS-Analyse (Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung), insbesondere in Entwicklungs- und Schwellenländern sehr schwierig wäre. Auch bietet diese gesetzliche Maßnahme keinen Schutz vor weniger toxischen, aber immer noch gefährlichen PBDF-Kongeneren (siehe Tabelle 3). So werden die Kongenere HpBDF und OBDF, die häufigsten Verunreinigungen in DecaBDE, davon nicht erfasst. Zielführender erscheint hier die Einführung von strengeren Obergrenzen für PBDE, weil dadurch auch PBDD/F-Verunreinigungen erfasst wären.

Die derzeit schwache Definition für POPs-Abfälle (Low POPs Content Level) ab 1.000 ppm für PBDE führt dazu, dass auch mit

PBDD/F kontaminierte Kunststoffe weiterhin zu neuen Produkten verarbeitet werden. Die Umwelt- und Verbraucherschutzverbände fordern deshalb eine Senkung dieses Grenzwertes auf 50 ppm denn, wie die hier vorgestellte Testreihe zeigt, werden auch Gehalte von wenigen 100 ppm an PBDE von signifikanten Verunreinigungen durch hochtoxische PBDD/F begleitet.

### Forderungen und Empfehlungen

Für einen besseren Schutz von Mensch und Umwelt vor bromierten Flammschutzmitteln sowie Dioxinen und Furanen fordern wir

- 1) den vorgeschlagenen Grenzwert für das bromierte Flammschutzmittel DecaBDE in recyclingfähigen Kunststoffen von 1.000 ppm abzulehnen und stattdessen einen Grenzwert von 10 ppm festzulegen,
- 2) eine strengere Obergrenze für POPs-Abfälle (sog. Low POPs Content Level), idealerweise von 50 ppm für die Summe aller polybromierten Diphenylether (PBDE), festlegen
- 3) die Annullierung der in der EU und anderen Staaten geltenden Ausnahmegenehmigungen für Penta- und OctaBDE,
- 4) bromierte Diebenzodioxine und Furane (PBDD/F) auf die Liste der weltweit zu verbotenden langlebigen organischen Gifte (POPs) unter der Stockholm-Konvention zu setzen,
- 5) eine bessere Definition von Elektroschrott im Rahmen der Basler Konvention, um illegale Exporte von kontaminierten Abfällen zu verhindern.

**Tabelle 3: Abgleich der gemessenen PBDD/F-Werte mit geltenden Grenzwerten**

Land / Probe oder Grenzwert	Produkt	PBDD/F (pg TEQ/g) <sup>1</sup>	PBDD/F (pg/g) <sup>1</sup>	PBDE (ug/	Summe: 2378-TBDD, 2,378-TBDF, 12378-PeBDD, 23478-PeBDF (in pg/g) <sup>2</sup>
In der EU vorgeschlagener PBDE-Grenzwert <sup>1</sup>				1.000	
Summen-Grenzwert: 2378-TBDD, 2,378-TBDF, 12378-PeBDD, 23478-PeBDF (in pg/g) <sup>2</sup>					1.000
Argentinien ARG_04	Rubik's-ähnlicher Zauberwürfel	727	170.754	708	160
Tschechien JI_11	Zauberwürfel	2.159	224.097	2.614	410
Tschechien SIX_02	Haarklammer	60	5.593	1.623	0
Frankreich FR-T-3	Spielzeugpistole	2.058	219.385	1.077	711
Deutschland D-T07	Zauberwürfel- Schlüsselanhänger	3.821	385.856	511	1.090
Indien IND_11	Rubik's-ähnlicher Zauberwürfel	690	87.416	593	110
Nigeria NIG_06	Rubik's-ähnlicher Zauberwürfel	860	203.362	1.780	190
Nigeria NIG_11	Rubik's-ähnlicher Zauberwürfel	56	6.694	1.218	20
Portugal PT-T-10a	Spielzeuggitarre	1.137	98.745	3.318	823

<sup>1</sup> Der EU-Vorschlag beinhaltet einen Grenzwert von 1.000 ppm (1 ppm=1 Millionstel Teil) für alle unter der Stockholm-Konvention gelisteten PBDE-Kongenerne als und als Limit für die Definition von POPs-Abfällen. Die EU könnte diesen Grenzwert jedoch auch für Recyclingplastik anwenden.

<sup>2</sup> Verordnung zur Neuregelung nationaler Vorschriften über das Inverkehrbringen und die Abgabe von Chemikalien (20. Januar 2017).