

# **Emissionen aus Verbraucherprodukten**

**Dr. Christoph Hutzler**

**Abteilung 7: Chemikalien- und Produktsicherheit**

# Gliederung

- **Einleitung / Allgemeine Aspekte**
- **Allergene Duftstoffe in Spielzeug**
- **Formaldehyd in Holzspielzeug**
- **Squishy Toys**

# Gefahrenpotential – Exposition - Risiko



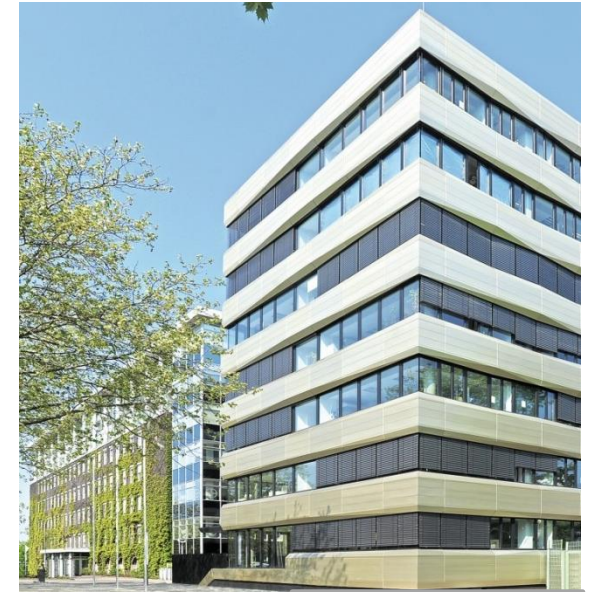
Großes Gefahrenpotential + hohe Exposition → großes Risiko



Großes Gefahrenpotential + keine Exposition → kein Risiko

# Hintergrund

- In der modernen Gesellschaft
  - 80-90% der Zeit im Innenraum
  - Energieeffiziente Gebäude – **Geringe Luftwechsel**
  - Verschiedene Quellen Emissionen in Innenräumen: Partikel, Schimmel, **flüchtige organische Verbindungen (VOCs)**
- Bauprodukte
  - Als VOC-Quellen im Innenraum ein lange etabliertes Gebiet
  - Standardisierte Analysemethoden vorhanden (z.B. ISO 16000 Reihe)
- Verbraucherprodukte als Emissionsquellen ?
  - **Ausmaß und Kinetik von VOC-Emissionen?**



BfR image database

# Status amtliche Überwachung / Emissionen

- Zuständig für Kontrolle des deutschen Marktes.
- Vollzug meist auf Basis von Gehalts- oder Migrationsgrenzwerten.
- Aufwendige Methodik sowie fehlende Normmethoden zur Charakterisierung von Emissionen im Bereich der Verbraucherprodukte.
- Geruch vs. Emissionen vs. nötige Daten zur gesundheitlichen Bewertung:  
Praxisbeispiel Naphthalin:

# Konkrete Anfragen des BfR zu Naphthalin:

Gelegentlich weisen Spielzeuge einen ekelerregenden und abstoßenden Geruch auf. Sie enthalten deutliche Gehalte an dem als cancerogen Kat. 2 (Verdacht auf cancerogene Wirkung) eingestuftem und geruchlich deutlich wahrnehmbarem Naphthalin. Für andere cancerogen wirkende PAK (cancerogen Kat. 1A oder 1B) gilt ab Dezember 2015 ein Grenzwert von 0,5 mg/kg, der bei solchen geruchlich auffälligen Proben jedoch häufig unterschritten ist. Wie soll man beurteilen?

Beispiele für derartige Spielzeuge waren seit 2008 im LGL Bayern Spielzeug-Figuren aus Kunststoff mit 670 mg/kg Naphthalin (2008), mit 31 mg/kg Naphthalin (2013), Spielzeug-Ferngläser mit 17 mg/kg Naphthalin und qualitativ ermitteltem Methylnaphthalin (2008), ein Ball als Schlüsselanhänger mit 70 mg/kg Naphthalin (2009) und ein Ball mit Beschichtung mit 258 mg/kg Naphthalin (2013).

# Introduction

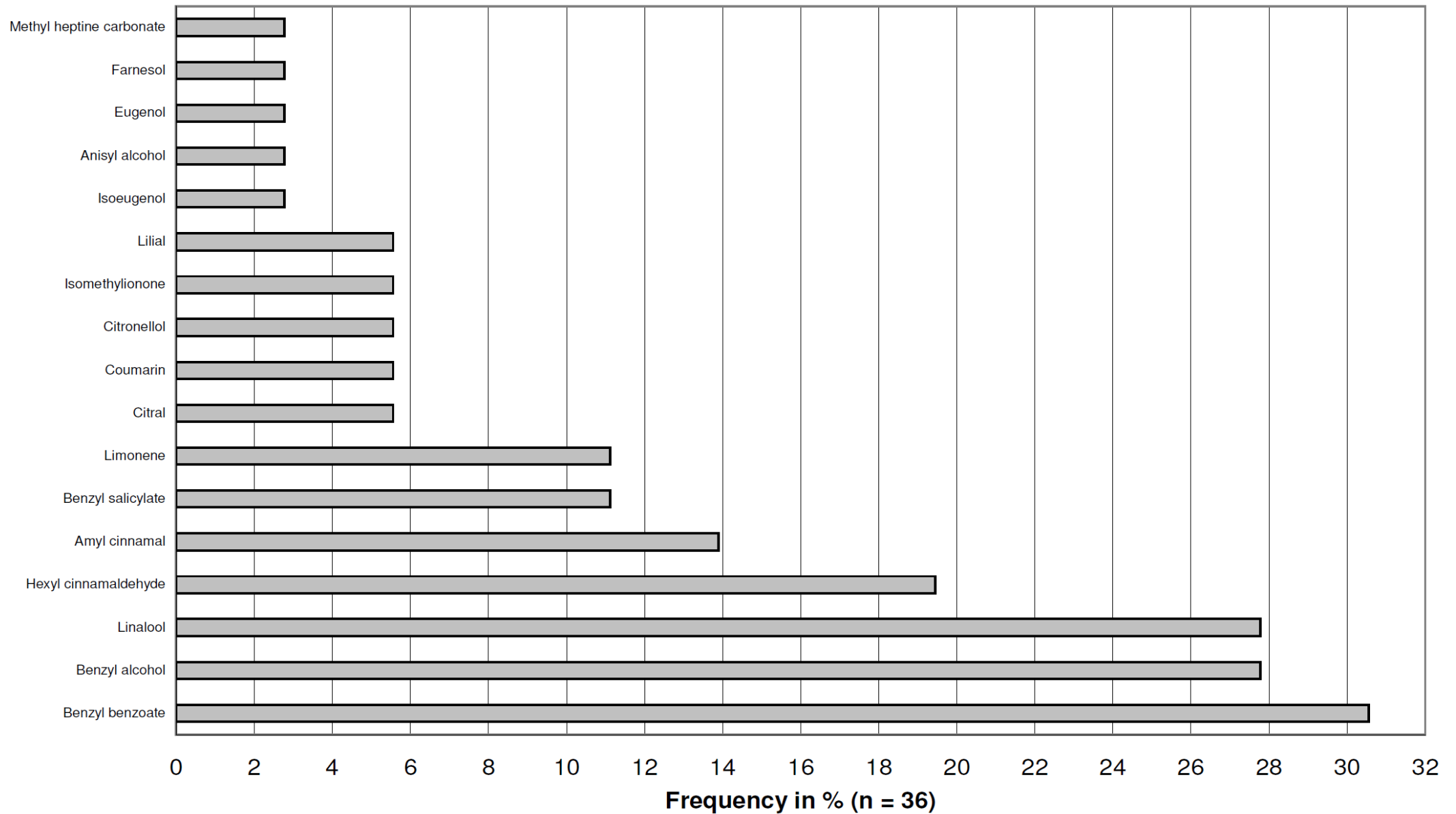
Directive 2009/48/EC on the safety of toys declares:

- |                           |                               |
|---------------------------|-------------------------------|
| (1) Amyl cinnamal         | (13) Eugenol                  |
| (2) Amyl cinnamyl alcohol | (14) Farnesol                 |
| (3) Anisyl alcohol        | (15) Geraniol                 |
| (4) Benzyl alcohol        | (16) Hexyl cinnamaldehyde     |
| (5) Benzyl benzoate       | (17) Hydroxy-citronellal      |
| (6) Benzyl cinnamate      | (18) Isoeugenol               |
| (7) Benzyl salicylate     | (19) Isomethylionone          |
| (8) Cinnamal              | (20) Lilial                   |
| (9) Cinnamyl alcohol      | (21) Limonene                 |
| (10) Citral               | (22) Linalool                 |
| (11) Citronellol          | (23) Lyrall                   |
| (12) Coumarin             | (24) Methyl heptine carbonate |

**Toys should not contain one of these fragrances.** These fragrances should be listed on the toy, if added to a toy at concentrations exceeding 100 µg/g in the toy or components thereof.

# Fragrance allergens in toys

36 out of 49 toys contained allergenic fragrances.





# Beispiele für bedufterte Spielzeuge

## Kuscheltiere



„Sunkid Plüsch Elch“  
Geruch: Erdbeere

## Puzzle



„Kinder Puzzle mit Geruch“  
Geruch: Apfel

## Puppen



„Candy Pop Girls: Katie Cotton Candy  
und Giddly Gum Drop“  
Geruch: süßlich, fruchtig

## Spielzeugautos



„Bob der Baumeister: Dodge/Huper  
Take Along“  
Geruch: sahnig

# Weitere Beispiele für beduftete Spielzeuge

## Kinderkostüme



„Die kleine Rose“  
Cesar  
Geruch: Rose

## Parfümerie

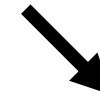


„Deine eigene Parfümerie“  
Clementoni  
Geruch: Veilchen, Jasmin, Rose, Aprikose

# Expositionswege



Duftstoffe in Spielzeug



Inhalative Aufnahme

Dermale Aufnahme

Orale Aufnahme



Emission

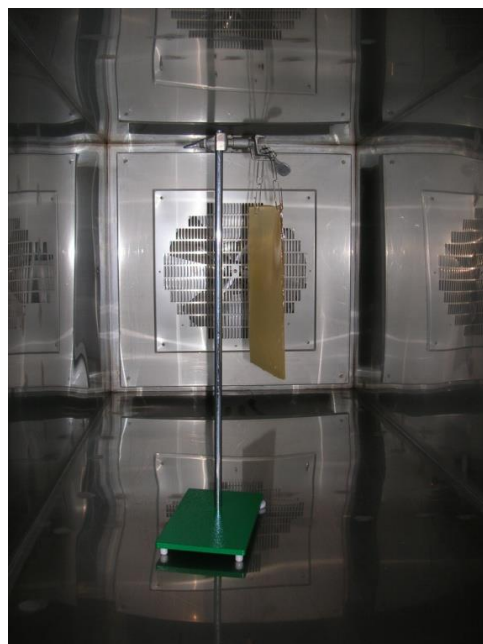
Migrationsuntersuchungen

Migration in Speichel



Expositionsabschätzung

# Emission chamber testing: experimental setup



Temperature: 23°C  
Humidity (RAH): 50%  
Air exchange rate (AER): 0.4/h

Sample volume: 1-10 L

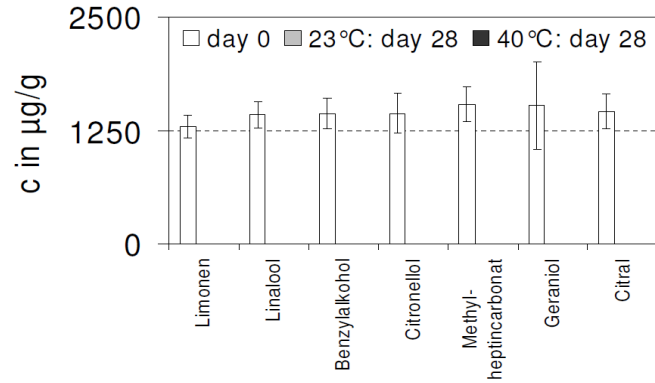
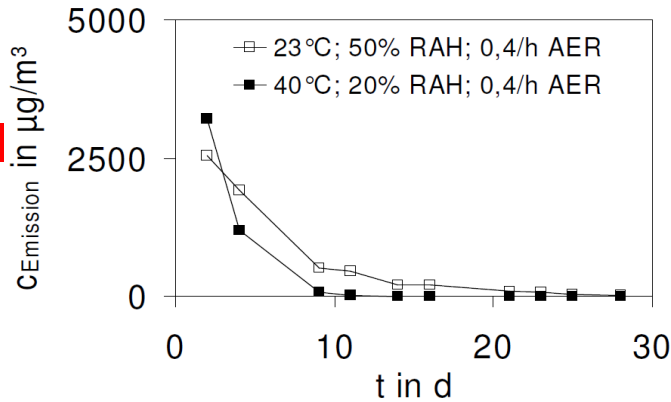
Adsorbent: Tenax TA  
Thermodesorption: Thermal Desorption Unit – GC/MS (Gerstel), 1:50 bzw. splitless  
100°C; 300°C/min 300 °C – 8 min  
50 ml/min  
Cold injection system: - 50°C, 12 °C/min 300°C - 5 min  
Liner: Liner with glass wool



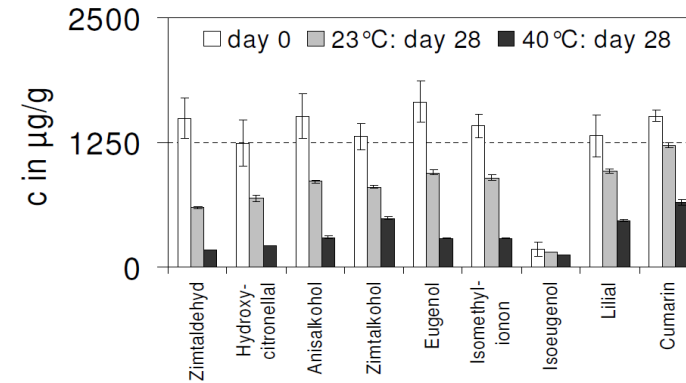
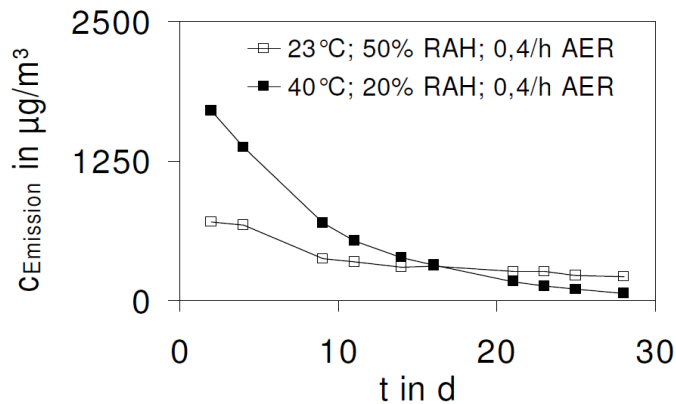
GC/MS-System: Agilent 6890/5973; Säule: DB-1701 ( 30 m; 0,25 mm; 0,25 µm ); Ofenprogramm: 40°C; 3°C/min; 295°C – 10 min;  
Carrier-Gas: Helium; Fluss: 1,4 ml/min; MS-Modus: Scan; 35 m/z – 300 m/z

# Emission chamber testing: spiked PVC-material containing 24 allergenic fragrances: 23°C and 40°C

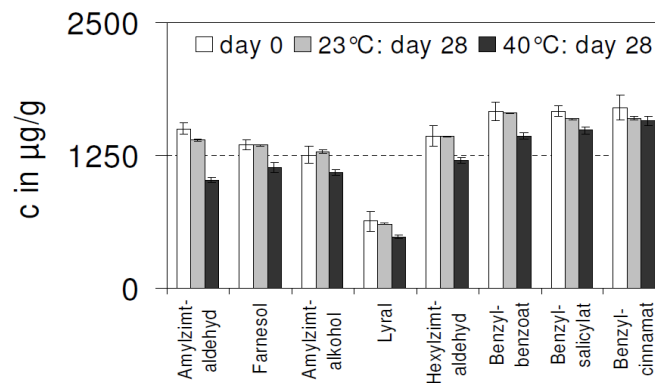
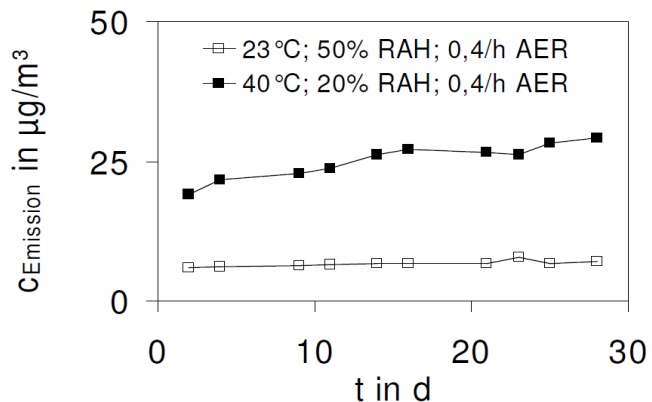
**Benzyl alcohol**  
Bp = 205°C



**Cinnamal**  
Bp = 252°C



**Benzyl salicylate**  
Bp = 320°C



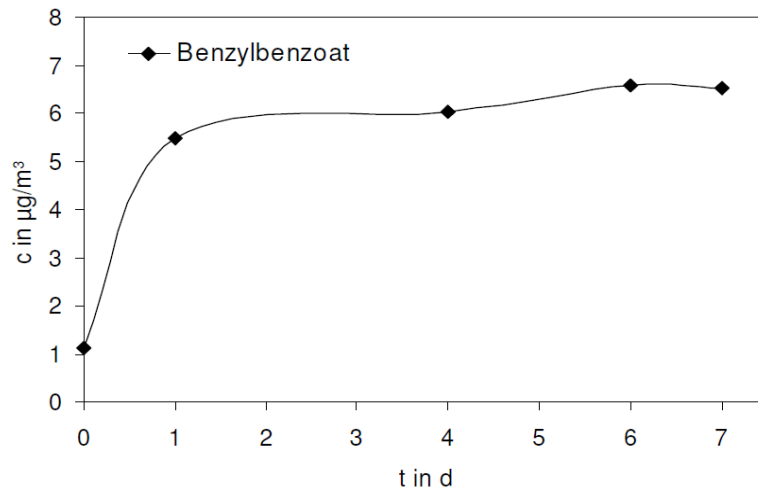
Volatility

RAH – Relative Air Humidity, AER – Air Exchange Rate, T<sub>B</sub> – Boiling Point

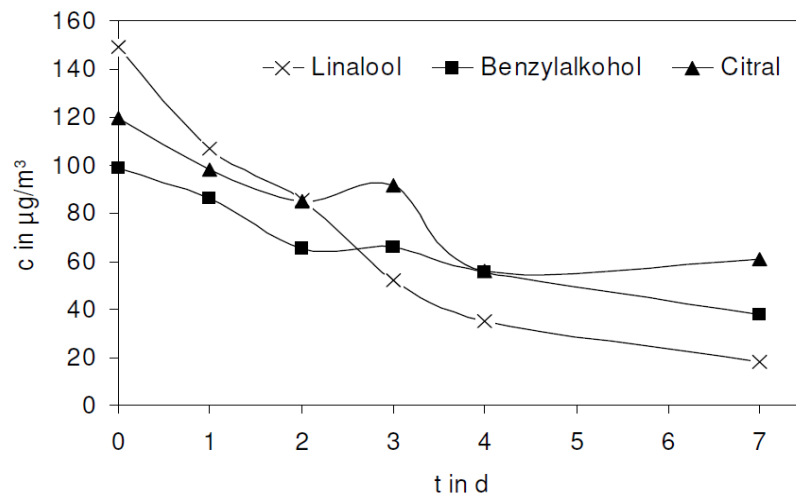
Masuck I., Hutzler C., Jann, O., Luch A. (2011): Inhalation exposure of children to fragrances present in scented toys. *Indoor Air*

# Emissions from real samples

## 1. Strawberry Shortcake – Rockaberry Roll Crepes Suzette



## 2. Yummi-Land Creme Soda Pop Girls – Oriana Orange Creme



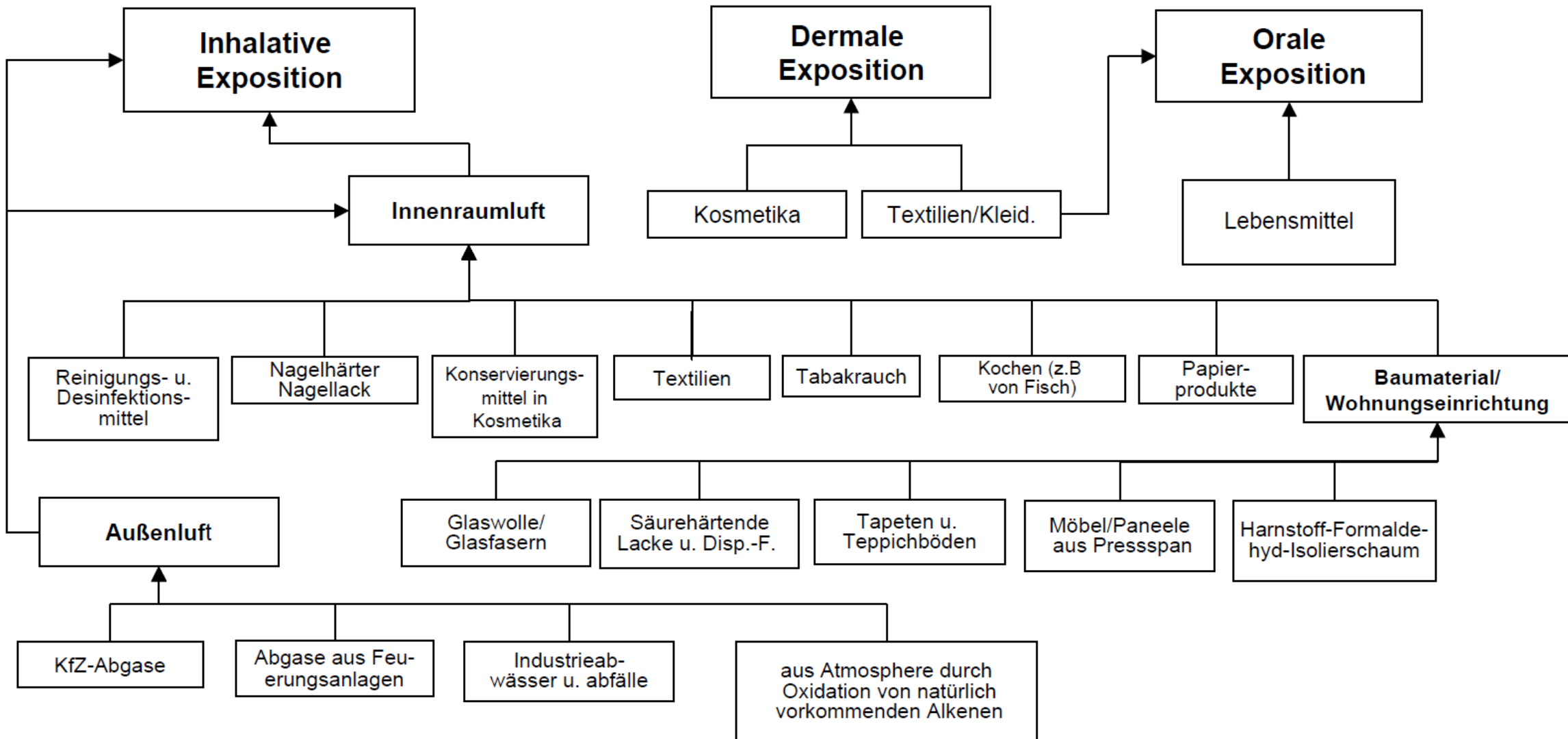
# Inhalative Exposition von Kindern gegenüber allergenen Duftstoffen in bedufteten Spielzeugen

Probe	Duftstoff	Inhalative Exposition (ng/kg BW/d)	
		Short-term	Long-term
1	Benzylnbenzoat	1,05 – 20	11,0
2	Linalool	140 – 2700	220
	Benzylnalkohol	93 – 1770	173
	Citral	112 – 2100	197
3	Limonen	21 – 400	29
	Linalool	12,0 – 230	14,0
	Citral	1,74 – 33	2,6
	Hexylzimtaldehyd	0,53 – 10,0	2,2
4	Benzylnbenzoat	86 – 128	103
	Cumarin	7,2 – 10,7	6,4

\* - pro Puppe

Masuck I., Hutzler C., Jann, O., Luch A. (2011): Inhalation exposure of children to fragrances present in scented toys. *Indoor Air*

# Expositionsquellen für Formaldehyd



Quelle: G. Heinemeyer, 2006

**nicht aufgeführt: Holzspielzeug**





# CONSUMERS

European Commission > Safety Gate: Rapid Alert System for dangerous non-food products > Search notifications




Home Safety Gate home

Back to report listings



IPSW 2018

## Safety Gate - Search alerts



1 of 7 photos [Previous](#) [Next](#)

Share on [f](#) [t](#) [e](#)

**Alert number:** A12/0613/19  

**Category:** Toys

**Product:** Wooden puzzle

**Brand:** PEPCO

**Name:** Układanka drewniana z pinezkami

**Type / number of model:** 276731 SKU27673101

**Batch number / Barcode:** EAN: 2200127673165, ORD00127170\_01, ORD00127171\_01, ORD00127173\_01, ORD00127174\_01, ORD00127175\_01

**Risk type:** Chemical

The product contains a high amount of formaldehyde.  
Formaldehyde can cause skin irritation when in contact with the skin and is carcinogenic.

The product does not comply with the requirements of the Toy Safety Directive and the relevant European standard EN 71-9.

**Measures taken by economic operators:** Recall of the product from end users, Withdrawal of the product from the market (By: Distributor)

**Company recall page:** <https://pepco.pl/sklepy/informacje-dla-klientow/info/komunikat-firmy-pepco-1/>

[View less](#)

---


**Description:** Wooden puzzles with thumbtacks

**Country of origin:** China **Alert submitted by:** Poland

**Type of alert:** Serious



**Year - Week:** 2019 - 15

**Products were found and measures were taken also in:** Croatia



1 of 3 photos [Previous](#) [Next](#)

Share on [f](#) [t](#) [e](#)

**Alert number:** A12/1494/18  

**Category:** Toys

**Product:** Wooden toy set

**Brand:** Unknown

**Name:** Hammer and nails game

**Type / number of model:** Unknown

**Batch number / Barcode:** 4012093692426

**Risk type:** Chemical

The product emits high concentrations of formaldehyde into the ambient air (measured value up to 981 mg/kg).  
Formaldehyde can cause skin irritation when in contact with the skin and is carcinogenic.

The product does not comply with the requirements of the Toy Safety Directive.

**Measures taken by economic operators:** Withdrawal of the product from the market (By: Importer)

[View less](#)

---

**Description:** Wooden toy consisting of flat wooden pieces in various colours and shapes, metal nails, a wooden hammer, rectangular particle board made of cardboard, supplied in a cardboard box.

**Country of origin:** China **Alert submitted by:** Germany

**Type of alert:** Serious

**Year - Week:** 2018 - 41

# Formaldehyd – Toxikologische Aspekte

- ▶ Reizwirkung, allergenes Potential, Verdacht auf krebserzeugende Wirkung (lange Canc. Cat. 3; neu Kategorie 1b)
- ▶ WHO, 2004 und IARC 2005: ausreichende epidemiologische Belege, dass Formaldehyd ein **Humankanzerogen** ist
- ▶ BfR 2006: Bestätigt humankanzerogene Wirkung, Krebs im Nasen-Rachenraum  
Ableitung eines **safe level von 0,1 ml HCHO/m<sup>3</sup>**  
Bestätigung des Richtwertes der Kommission Innenraumlufthygiene von 1977

## Formaldehyd – Richt- und Grenzwerte

- ▶ bisher kein gesetzlich festgelegter Grenzwert für Formaldehydausgasung aus Holzspielzeug
- ▶ Chemikalienverbotsverordnung §1: Formaldehydfreisetzung < 0,1 ml/m<sup>3</sup>  
(0,1 ml/m<sup>3</sup> = 0,1 ppm = 0,124 mg/m<sup>3</sup> = 124 µg/m<sup>3</sup>)
- ▶ Richtwert der BGA-Kommission für Innenraumlufthygiene 1977: 0,1 ml/m<sup>3</sup>
- ▶ Ausschuss für Innenraumrichtwerte 2006: 100 µg/m<sup>3</sup>

# Formaldehyd in Holzspielzeug - Untersuchungsverfahren

## WKI-Flaschenmethode

- ▶ BGA 1989: bei 40°C/24h Prüfdauer 110 mg HCHO/kg  
bei 40°C/5h Prüfdauer 30 mg HCHO/kg
- ▶ DIN 71-9: nur für Spielwaren für Kinder unter 3 Jahren (Mouthing?)  
bei 40°C/3h Prüfdauer 80 mg HCHO/kg
- ▶ Problem: - Unterschiedliche Ergebnisse führen zu unterschiedlichen Bewertungen und unterschiedlichen Entscheidungen !

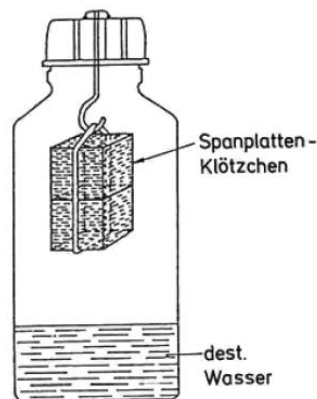
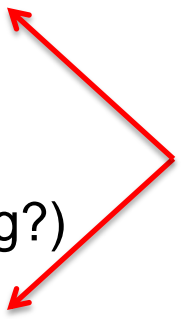


Bild 1. Versuchsanordnung der WKI-Flaschen-Methode  
Fig. 1. WKI-Method for measuring formaldehyde release

- Keine ausreichende Korrelation zu Emissionskammerprüfungen

# Daten aus dem Abschlussberichts des Forschungsprojekts Formaldehyd-Emissionen aus Spielzeug (2009, LGA Nürnberg, TÜV Rheinland)

Abbildung 1 veranschaulicht die erhaltenen Messergebnisse in grafischer Form.

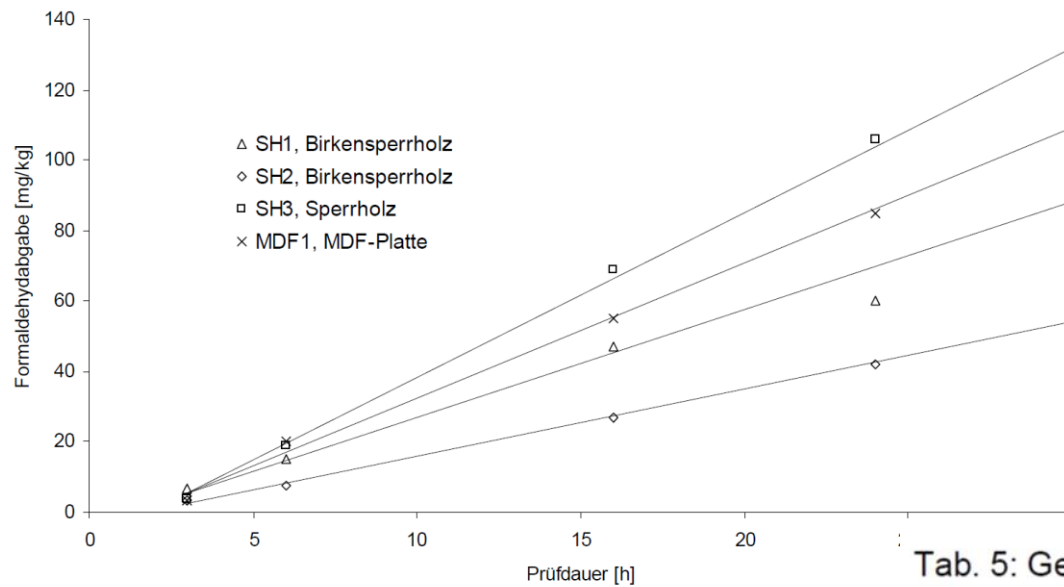


Abb. 1: Formaldehydabgabe in Abhängigkeit der Zeit

Tab. 5: Gegenüberstellung der Messergebnisse aus Prüfkammermethode und Flaschenmethode (24 h Messung).

Holzwerkstoff	Prüfkammermessung (Tage bis zum Erreichen der Ausgleichskonzentration)	Flaschenmethode Formaldehydabgabe ohne Konditionierung (Anlieferungszustand)
MDF3, MDF-Platte, unbeschichtet	0,12 ppm <sup>1)</sup> (nach 28 Tagen)	68 mg/kg
SP1, Spanplatte, unbeschichtet	0,32 ppm <sup>1)</sup> (nach 28 Tagen)	123 mg/kg

<sup>1)</sup> Ergebnis liegt über dem gesetzlichen Grenzwert von 0,1 ppm gemäß Chemikalien-Verbotsverordnung in der derzeit gültigen Fassung

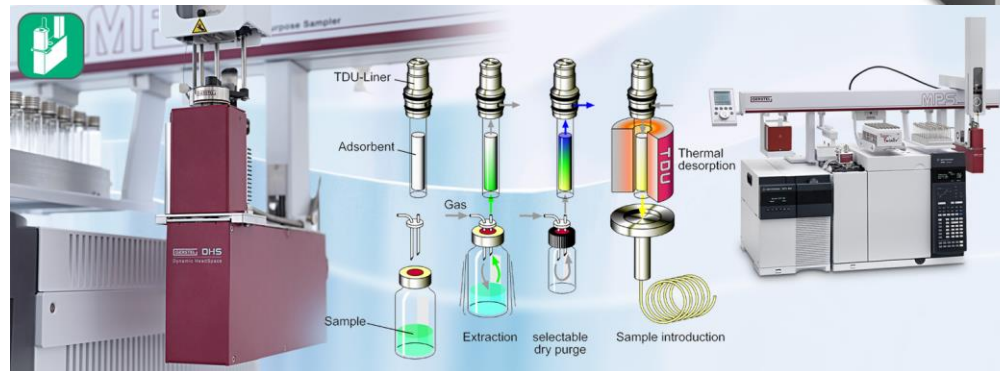
Prüfkammeruntersuchungen  
nach DIN EN 717-1

# Ziel: Korrelation von Emissionskammermessungen zu weniger aufwändigen Alternativen

## Micro Chambers



## DHS



## LV-DHS



# Danish EPA: Analysis and risk assessment of fragrances and other organic substances in squishy toys

## Method - exposure

### Method – quantitative emission test

- According ISO 16000-9 and EN 16516 (chamber 113 L, 23 degrees, air exchange 0,5 per hour)
  - Squeezed 10 times inside the chamber – air collected after 1 hours and again after 3 days
  - Only four were tested after 3 days
- Exposure via dermal exposure – no risk
  - Exposure via inhalation – based on a room size of 17.4 m<sup>3</sup> corresponding to 7 m<sup>2</sup> – a typical Danish child room
  - Children sleeping with squishies – the emitted concentration in the chamber was used in the risk assessment, as inhalation zone
  - 40 new squishies in a childrens room – the emitted concentration was recalculated to the room size
  - 10 hour DNEL values used for sleep scenario
  - 15 hour DNEL values used for scenario with 40 in a room

<https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2018/aug/analysis-and-risk-assessment-of-fragrances-and-other-organic-substances-in-squishy-toys/>

# VOCs in Sqishy Toys (Aktivität Dänische EPA)

## Need for action!!

- Set emission limit values for the 8 substances in toys
- Limit values should be based on the DNEL values used in the DK EPA report

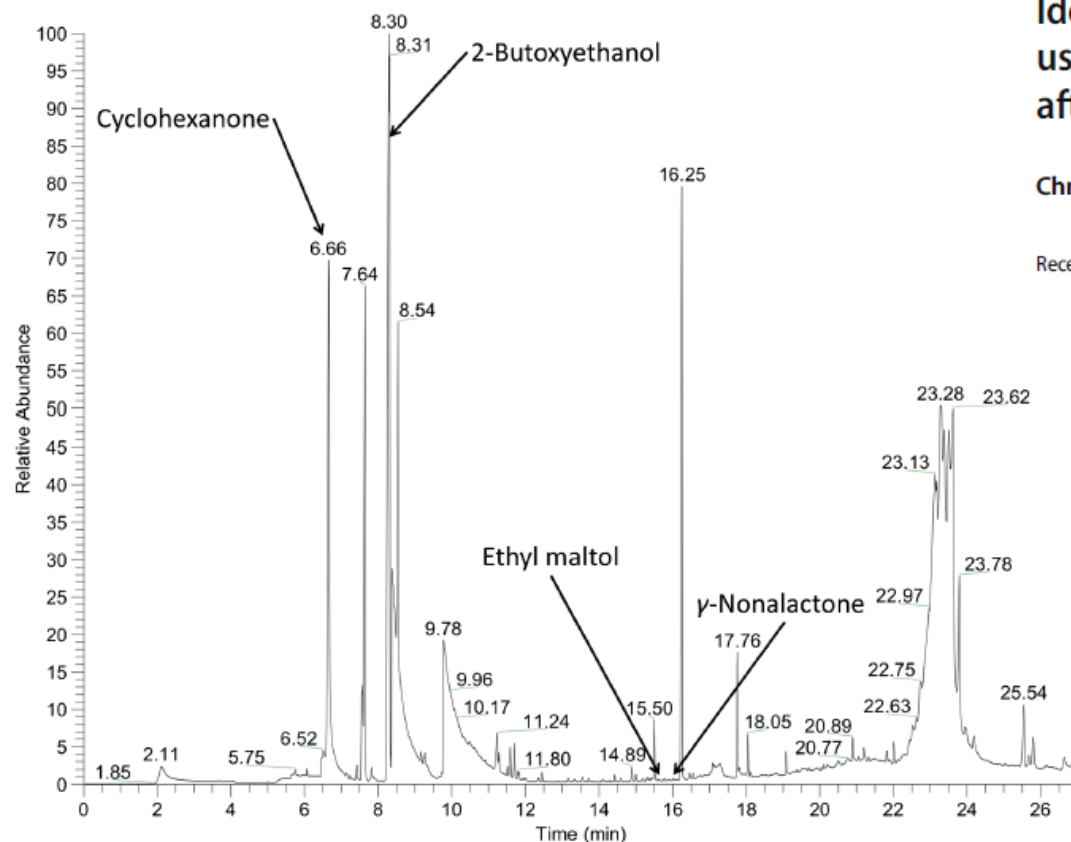
Substances	Cas No	Suggestet DNEL ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Methylene chloride	75-09-2	100
N,N-dimethylaminoethanol	108-01-0	100
N,N-dimethylformamide	68-12-2	80
Xylenes	1330-20-7	125
Cyclohexanone	108-94-1	410
Triethylendiamine	280-57-9	7
Bis(2-(dimethylamino)ethyl)ether	3033-62-3	2
1,1,4,7,7-pentamethyl-diethylentriamin	3030-47-5	8

# Weitere Arbeiten zu Squishy Toys: Identifizierung von Geruchsaktiven Stoffen zur Überdeckung von Fehlgerüchen


No.	Odorant	CAS-No.	Odour quality <sup>a</sup>	RI value <sup>b</sup> on DB-FFAP
1	Cyclohexanone	108-94-1	Almond-like, inflatable swimming aid-like	1248
2	2-Butoxyethanol	111-76-2	Malty, glue-like	1369
3	Ethyl maltol	4940-11-8	Caramel-like	1960
4	$\gamma$ -Nonalactone	104-61-0	Coconut-like	2018

<sup>a</sup>Odour quality of the substance

<sup>b</sup>Retention index on the DB-FFAP capillary, calculated according to van Den Dool and Kratz [4]



Identification and characterisation of odorants in a squishy toy using gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry after thermal extraction

Christoph Wiedmer<sup>1,2</sup> · Andrea Buettner<sup>1,2</sup> 

Received: 9 March 2019 / Revised: 11 April 2019 / Accepted: 18 April 2019

Fig. 3 GC-MS chromatogram of the samples. The peaks corresponding to the identified compounds are highlighted



# Zusammenfassung und Ausblick

- Verbraucherprodukte können einen relevanten Beitrag zu Emissionen im Innenraum leisten.
- Verlässliche Emissionsdaten notwendig, um sinnvolle Bewertungen durchführen zu können.
- Zu wenige Daten, keine systematischen Untersuchungen -> Zufallstreffer
- Es werden analytische Methoden benötigt, um den amtlichen Überwachungslaboren das Werkzeug zu geben, mit Emissionen von Verbraucherprodukten umgehen zu können.
- Bewertung von Gerüchen im Bereich der Verbraucherprodukte?

**Thank you for your attention!**

Dr. C. Hutzler

German Federal Institute for Risk Assessment (BfR)

Max-Dohrn-Str. 8-10 • D-10589 Berlin

Tel. +49 30 - 184 12 - 27702 • Fax +49 30 - 184 12 - 627702

christoph.hutzler@bfr.bund.de • [www.bfr.bund.de](http://www.bfr.bund.de)