

Schmuck & Co. – Nickel ist überall zu finden

Peter Laux

Entdeckung

- 1751 von Cronstedt rein dargestellt
- 1754 Benennung als Nickel, abgeleitet von Rotnickelkies
- Erz, das aussieht wie Kupfererz, aber kein Kupfer hergibt
= als sei es von den Nickeln (Berggeistern) verhext

Eigenschaften, Vorkommen

- Ordnungszahl 28
- Silberweißes, dehnbares Metall
- Massenanteil an der Erdhülle 0,01 %
- Fördermenge: 1.610.000 Tonnen jährlich



Rotnickelkies

Quelle: Wikipedia

Nickel ist überall zu finden...



Stents in Herzgefäßen



Batterien

Cd/Ni, Metallhydrid MH/Ni



Baustahl



Schmuck



**Knöpfe, Schnallen,
Reißverschlüsse**



Münzgeld



Piercings



Tätowiermittel



Kerzen

Funktion: Korrosionsschutz in galvanischen Metallbeschichtungen und in Stählen

Nickel kann Kontaktallergie auslösen

- Nickel ist das mit Abstand häufigste Kontaktallergen: in Europa ca. 65 Mio sensibilisiert!
- Sensibilisierung bereits in der Kindheit möglich, jüngere Frauen sind besonders betroffen
- Auslösung erfolgt durch Kontakt mit Ni^{2+}
- Potentielle Exposition z.B. durch Metallschmuck, Brillen, Piercings und Beruf

Ausnahme: Kontaktallergie nach Mobiltelefonnutzung (Roberts und Tate, 2010)

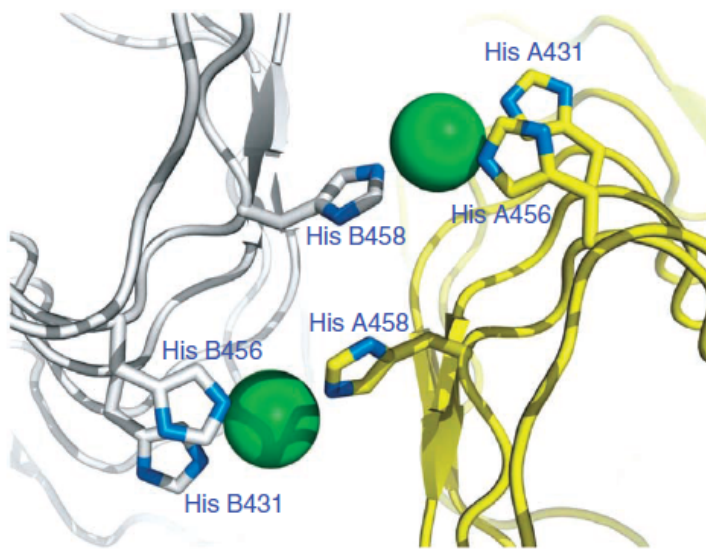
Symptome



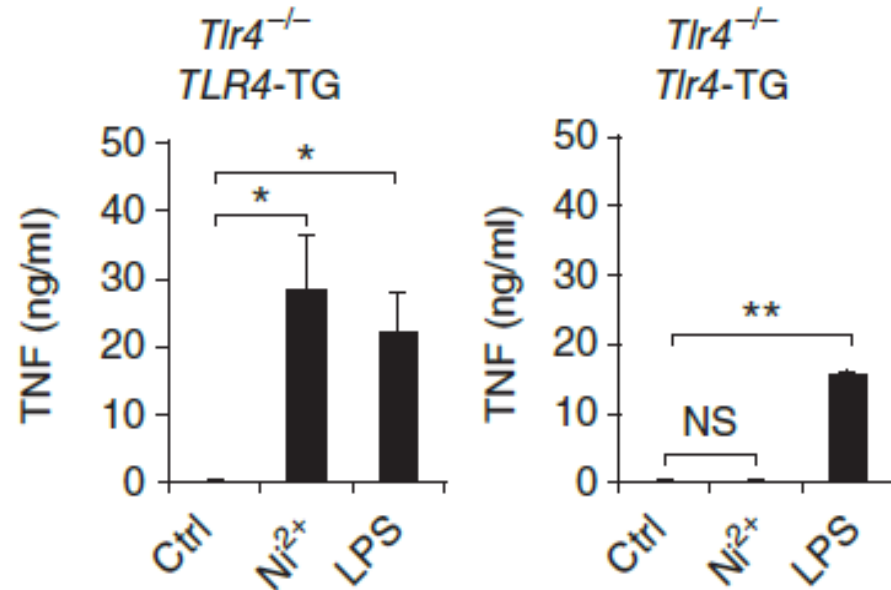
Schnelltest auf Ni^{2+} Abgabe



Ni²⁺-Bindung an den Toll-like Rezeptor 4 bewirkt Entzündung: ein begünstigender Faktor für die Sensibilisierung



Modell der potentiell Ni²⁺-bindenden Region des humanen TLR4-Rezeptors



ELISA Analyse der durch Ni²⁺ bzw. LPS induzierten TNF-Produktion in transgenen Mäusen

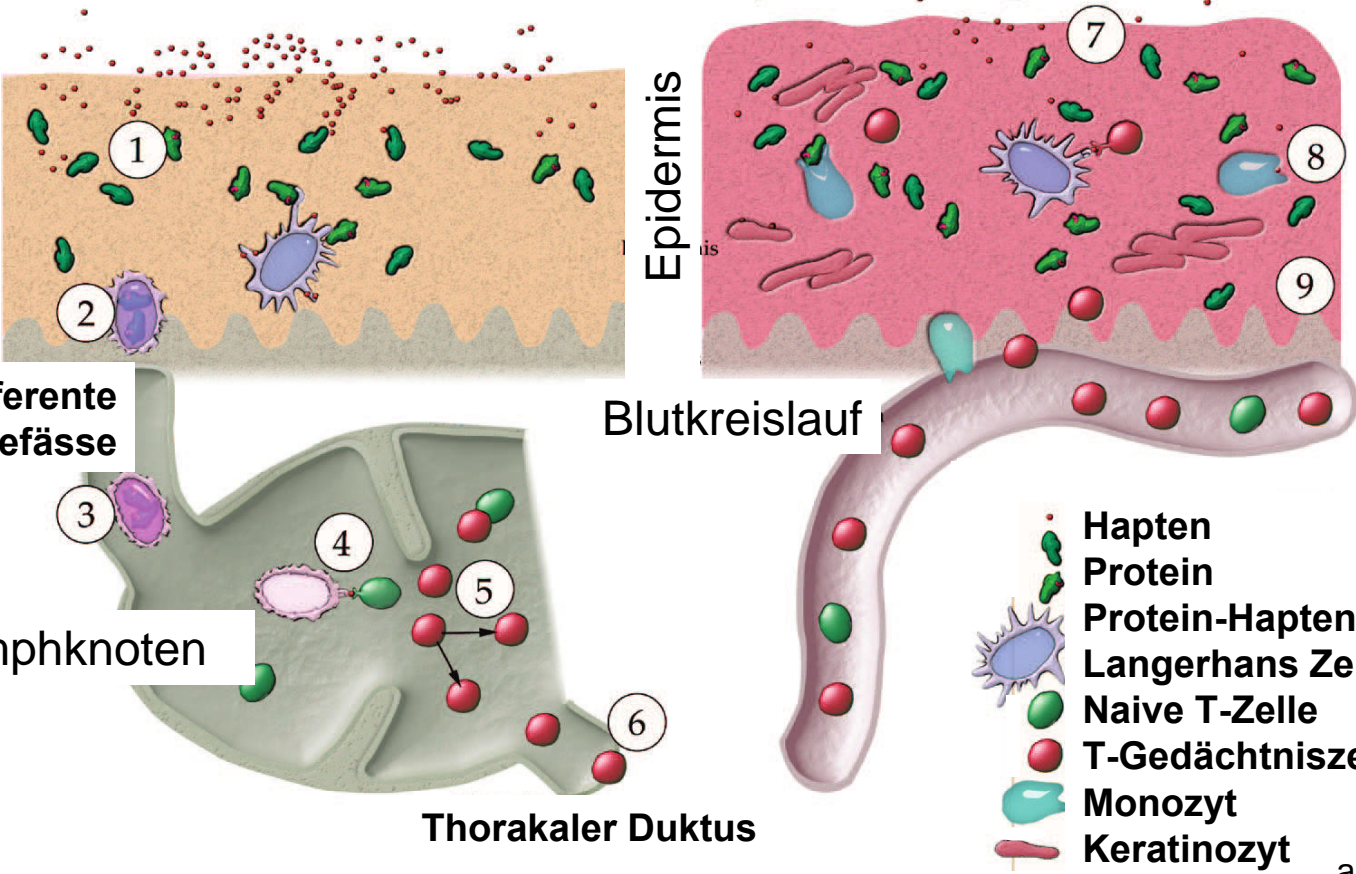
- Konfiguration der Histidin-Reste bildet mit Ni²⁺ Komplexe
- Induktion proinflammatorischer Genexpression
- Co-stimulatorisches Signal für die Kontaktallergie

aus Schmidt, et al., 2010

Entstehung der Kontaktallergie ist ein zweistufiger Prozess:

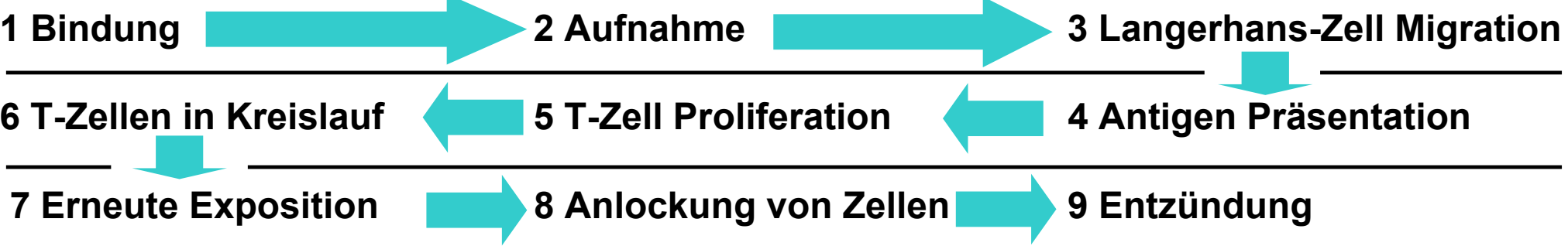
1) Sensibilisierung

2) Allergieauslösung



- Hapten
- Protein
- Protein-Hapten Konjugat
- Langerhans Zelle
- Naive T-Zelle
- T-Gedächtniszelle
- Monozyt
- Keratinozyt

aus Karlberg, et al., 2008, verändert



Schutz des Verbrauchers vor Exposition gegenüber Nickel

1994: Nickelrichtlinie I, EU-Richtlinie 94/27 EG

Etablierung veröffentlichter Testmethoden durch Europäisches Komitee für Normung

2001: Vollständiges Inkrafttreten der Richtlinie

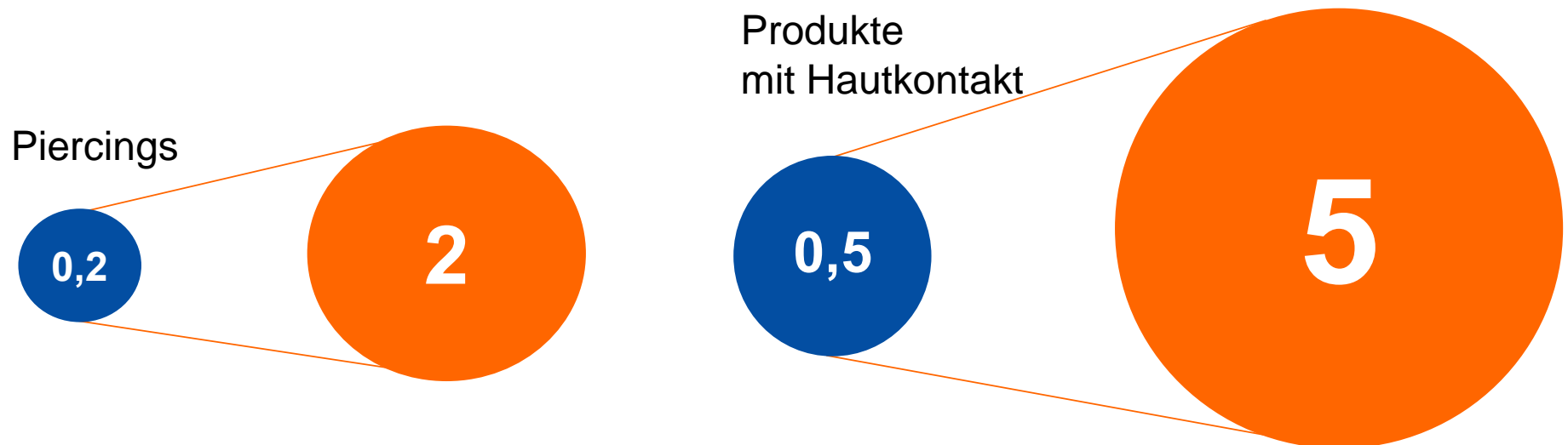
Produkte mit Hautkontakt:

Maximale Nickellässigkeit 0,5 mg/cm²/Woche

Piercings: Nickelgehalt < 0,05%

2004: Nickelrichtlinie II, EU-Richtlinie 2004/96 EG

Piercings: statt Nickelgehalt Einführung eines Migrationslimits 0,2 µg/cm²/Woche



- Korrekturfaktor 0,1
- In der Praxis waren Produkte mit 10facher Nickellässigkeit verkehrsfähig

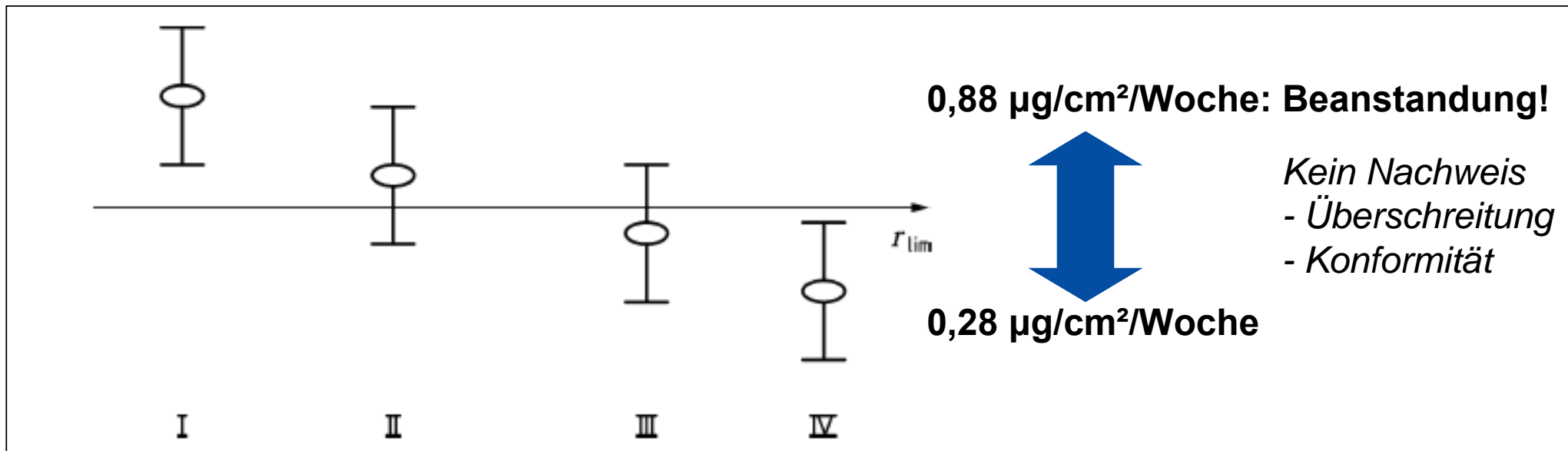
Schutz des Verbrauchers vor Exposition gegenüber Nickel

31. März 2013: Überarbeitete EN 1811:2011 in Kraft:

Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit von sämtlichen Stäben, die in durchstochene Körperteile eingeführt werden und Erzeugnissen, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen

Konzept der Messunsicherheit!

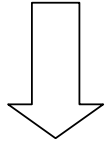
Für die Messunsicherheit wurden in einem Ringversuch 46% ermittelt



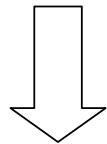
Wesentlich erhöhtes Schutzniveau!

Europäische Norm 1811:2011 Praktische Durchführung

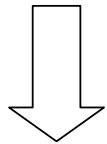
Bestimmung Probenoberfläche



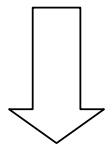
Entfettung



Migration Schweißlösung, 7 Tage; 30°C



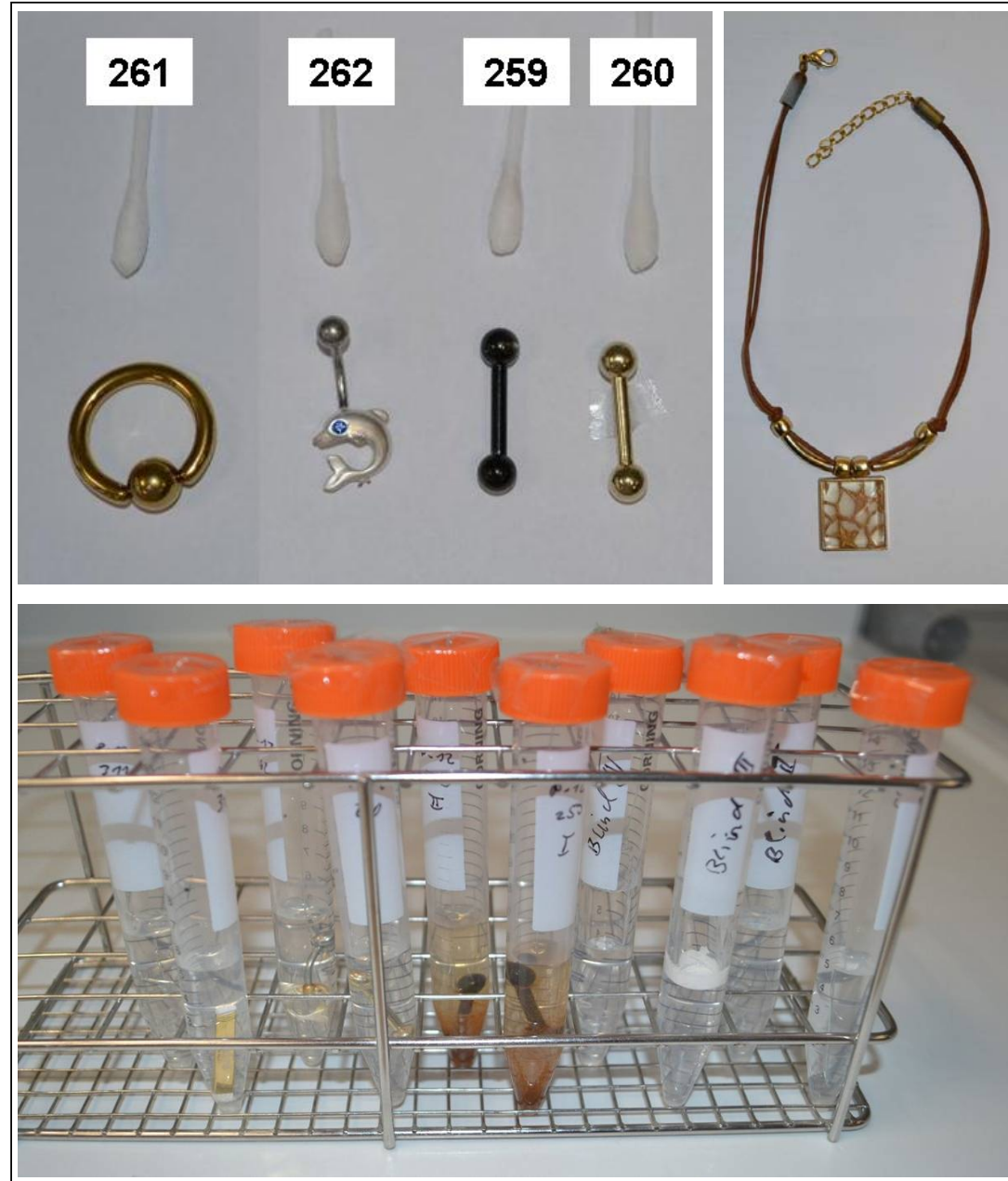
Nickelbestimmung mit z.B. ICP-MS



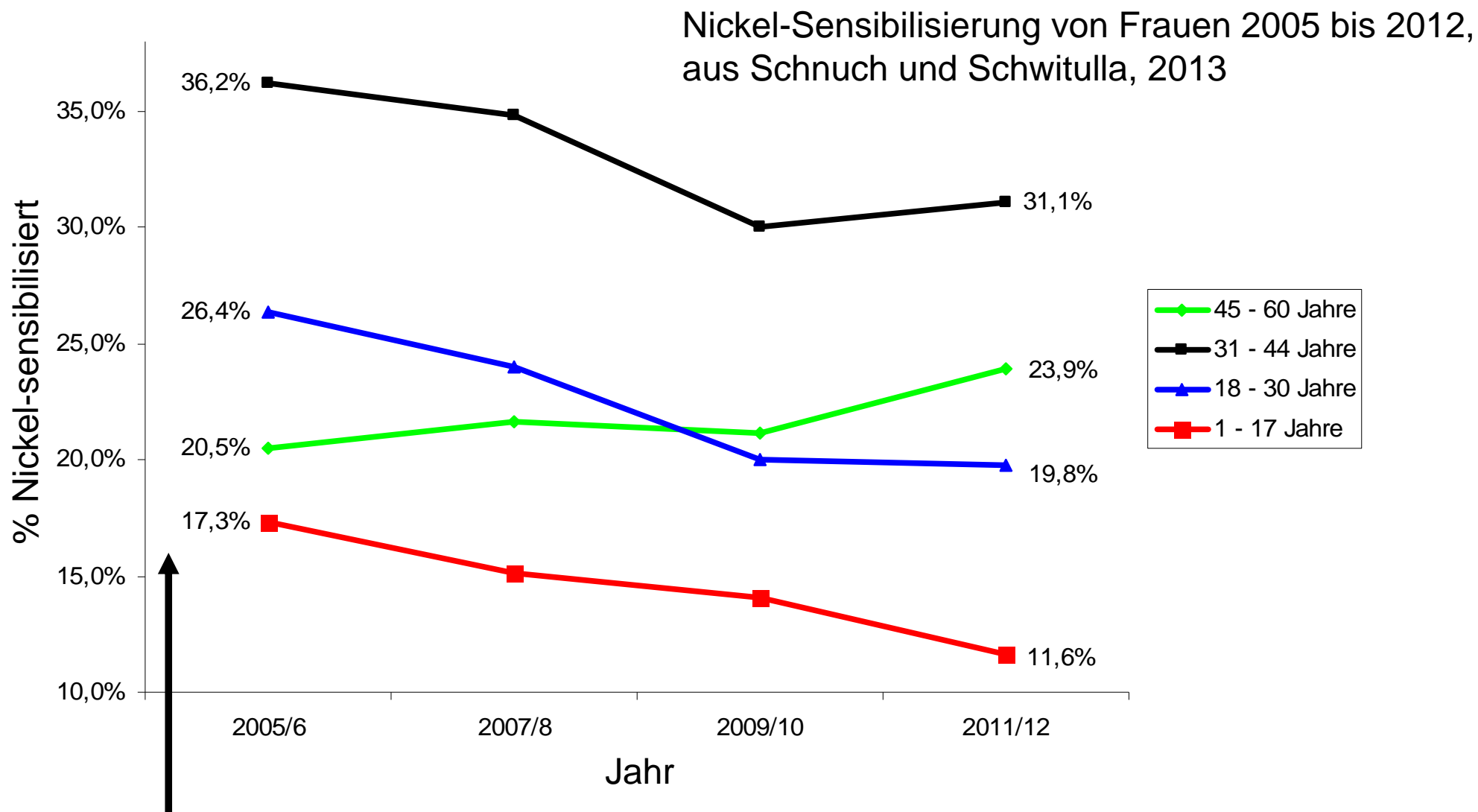
Maximale Nickellässigkeit:

0,5 µg/cm²/Woche Produkte Hautkontakt

0,2 µg/cm²/Woche Piercings

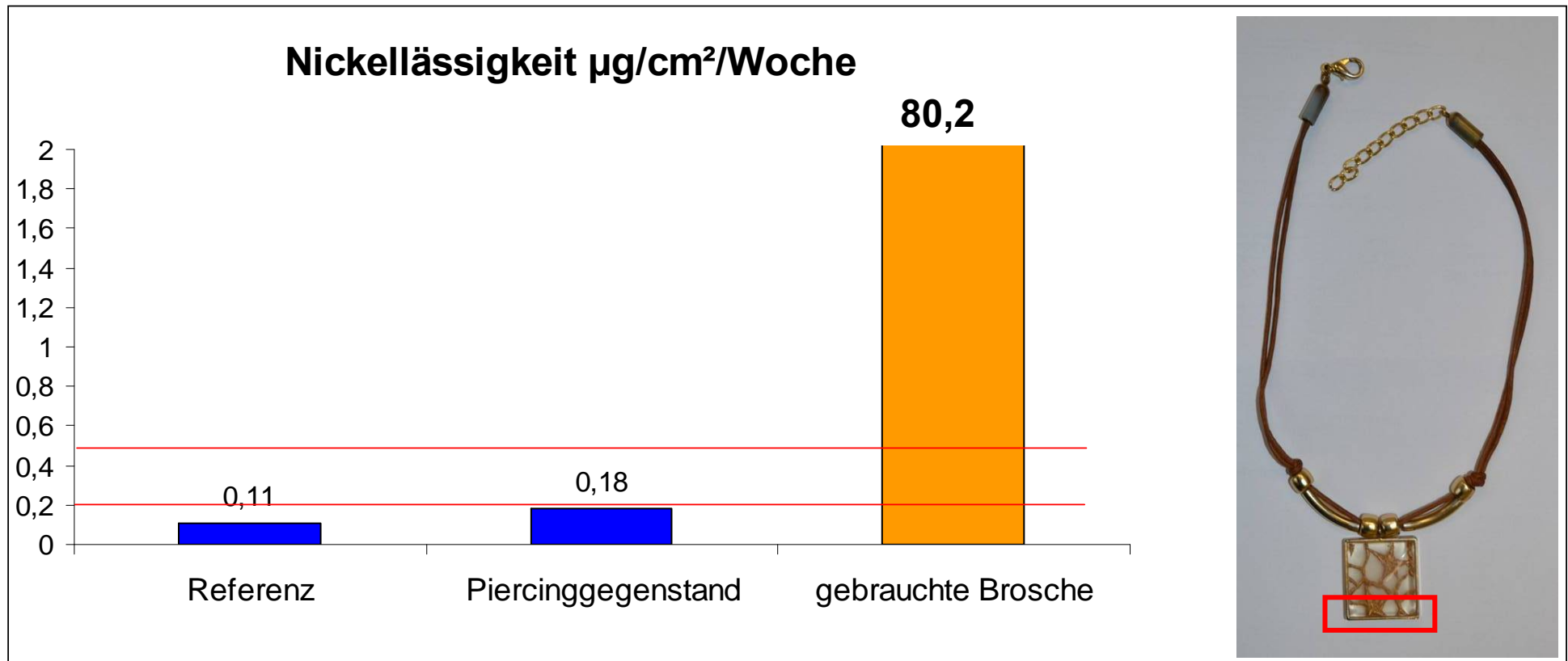


Auswirkungen der Regulierung von Nickel auf die Fallzahlen der Nickelallergie



2004 Nickelrichtlinie II, weitere Kontrolle der Einhaltung wichtig!

Einfluss der Abnutzung auf die Nickellässigkeit



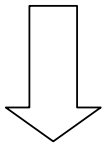
Abnutzung hat hohen Einfluss auf die Nickellässigkeit

➡ **Beschichtete Produkte müssen eine Simulation der Abnutzung durchlaufen!**

Prüfverfahren für beschichtete Bedarfsgegenstände

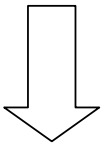
Europäische Norm 12472: Abrieb und Korrosionsprüfung, Simulation 2-jährigen Tragens

Entfettung



Korrosion

2 h; 50 °C; über Milchsäure/NaCl



Abrieb

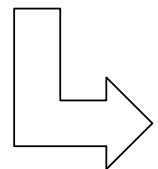
Trommel, 6 eckig, 19 cm Durchmesser

Proben fixiert

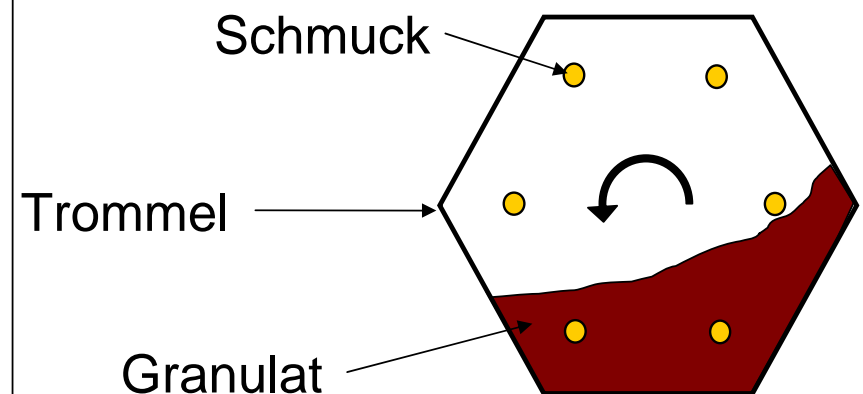
Nusschalenmischung als Schleifkörper

Schleifpaste

5h Rotation



Nickellässigkeit gemäss EN 1811:2011



Nickellässigkeit gemäß Europäischer Norm 1811: Vergleich mit / ohne vorheriger EN 12472 (Simulation 2-jährigen Tragens)

Lässigkeit mit Vorbehandlung / ohne Vorbehandlung



0,007 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$

0,060 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$



0,027 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$

0,035 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$



0,049 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$

0,012 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$

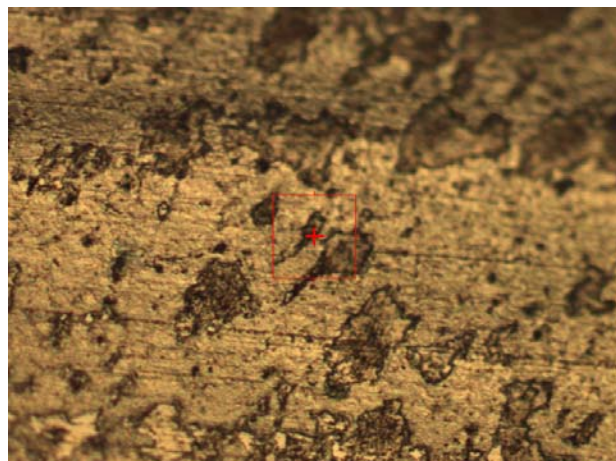
EN 12472 – ist die Simulation geeignet?

Vergleich von Oberflächen behandelter und real getragener Proben

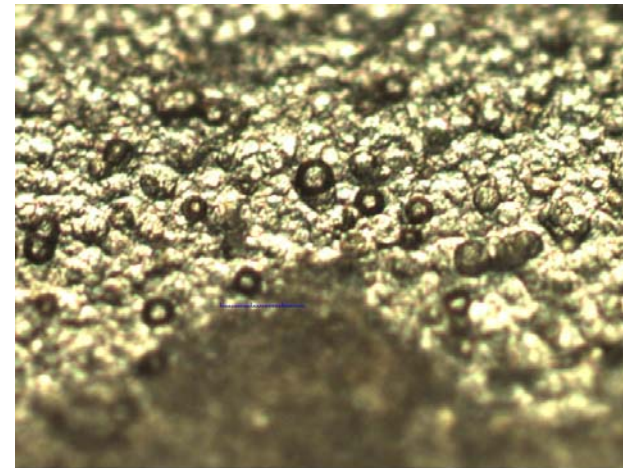
behandelt nach EN 12472



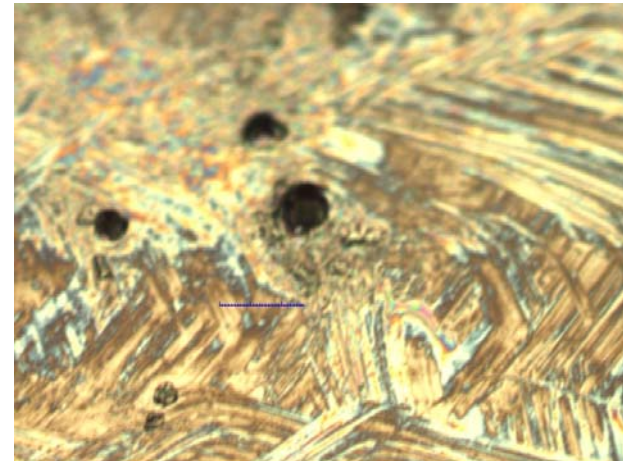
200 μm



2 Jahre oder länger getragen



200 μm



EN 12472 – technischer Stand und Perspektive

1. Sachverständigengespräch zu Nickel am BfR am 26. November 2013

<http://www.bfr.bund.de/cm/343/1-sachverstaendigengespraech-zu-nickel-am-bfr.pdf>

Defizite der Norm:

- Keine Standardisierung von Abriebgranulat und -paste
- Ob 5-stündiges Rotieren eine 2-jährige Alterung realistisch simuliert ist ungewiss

Fazit:

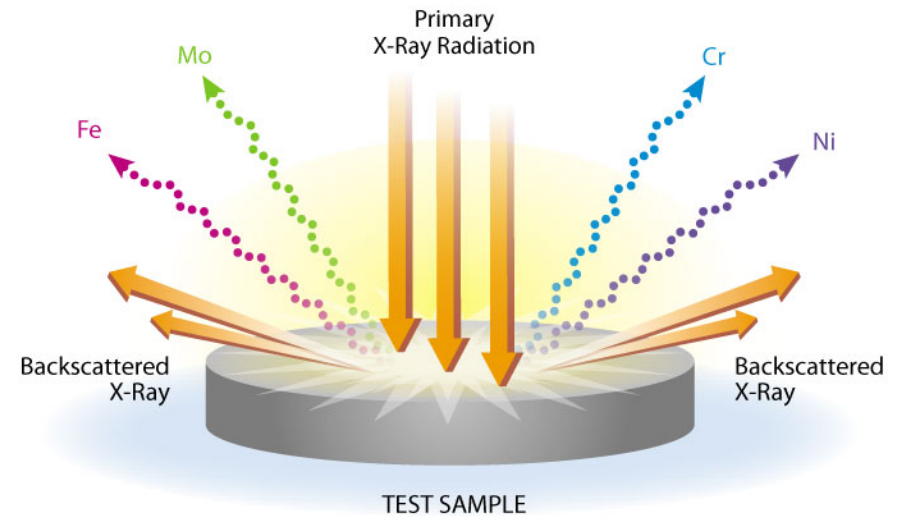
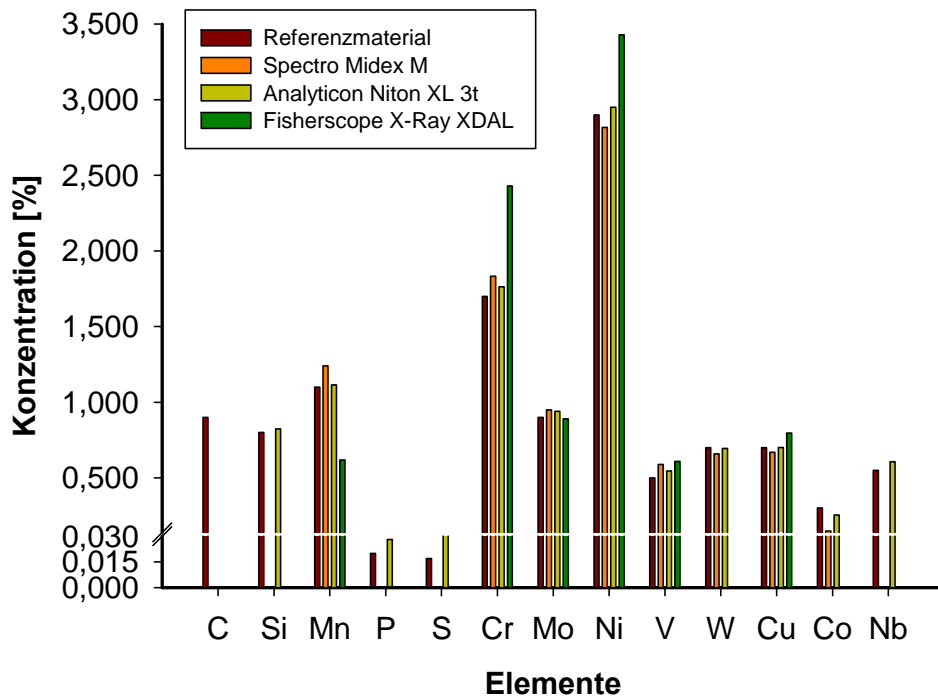
- Langzeitstudie zum Einfluss 2-jähriger Nutzung auf Oberflächenbeschichtung wünschenswert
- Weiterentwicklung der Normung bzgl. einer Berücksichtigung der Nutzung wird befürwortet
- Vergleichsuntersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) angeregt

Arbeiten hierzu am BfR:

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) von Oberflächen

- Vermessung metallischer Referenzmaterialien mit definiertem Nickelgehalt
- Nickelbestimmung in Oberflächen beschichteter Gegenstände vor/nach Abriebprüfung
- Beurteilung der Eignung von Szenarien der mechanischen Alterung

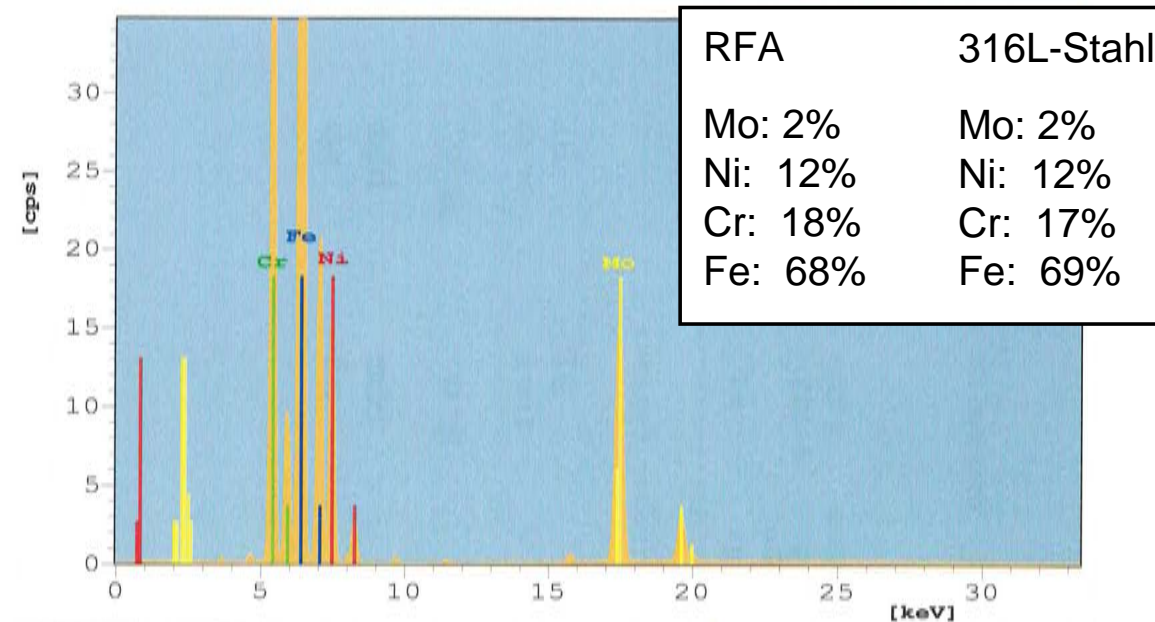
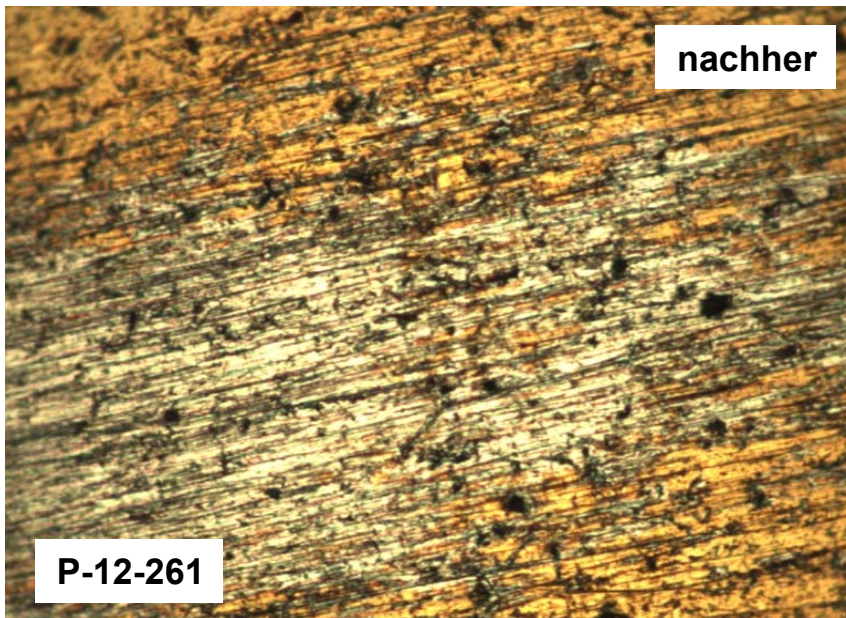
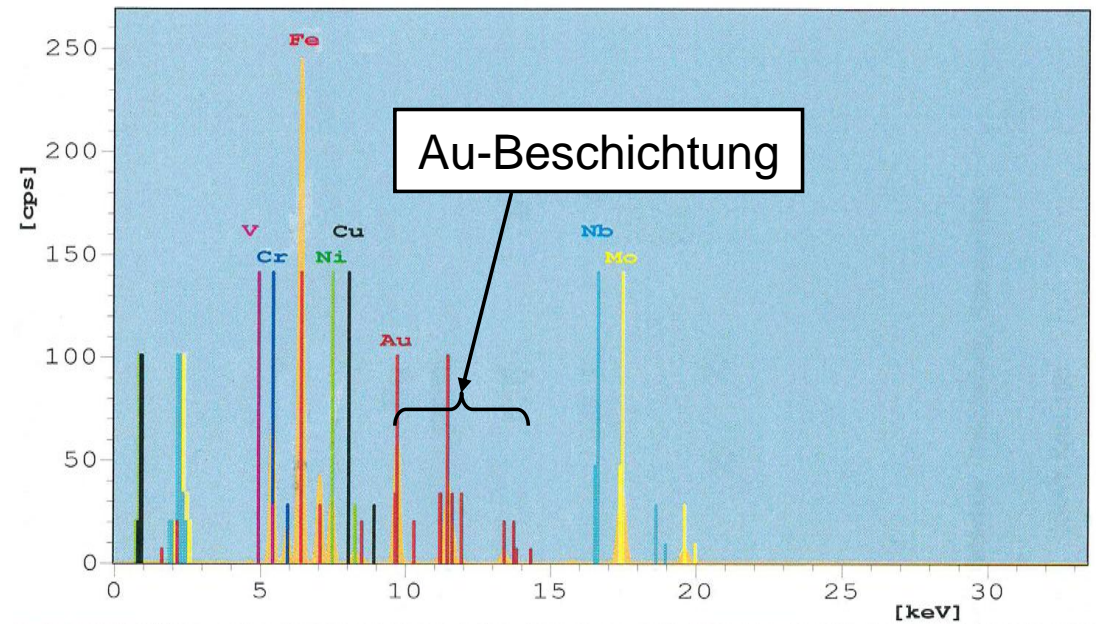
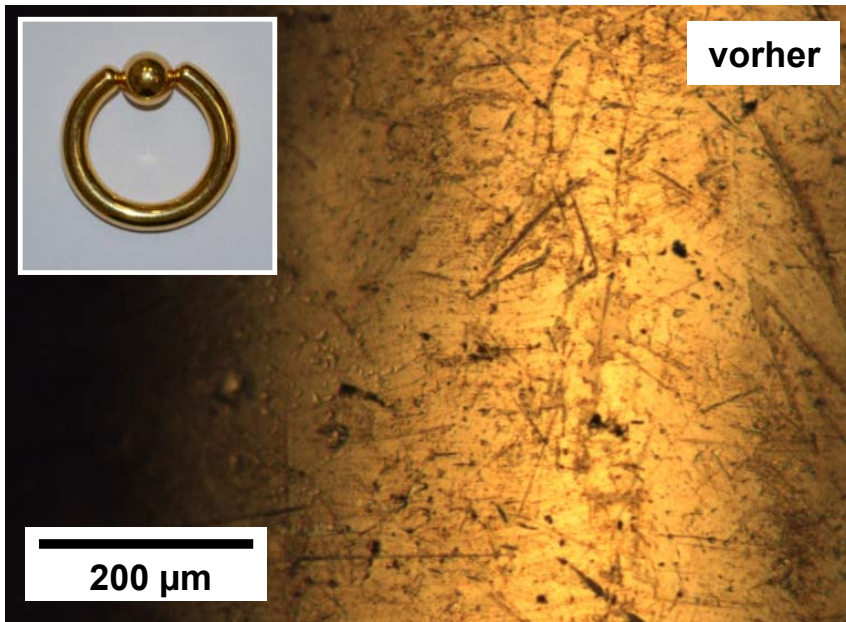
Referenzmaterial SUS-1 R



Arbeitsprinzip

Quelle: www.911metallurgist.com

Röntgenfluoreszenzanalyse vor und nach Abriebprüfung



Nickel in Euro-Münzen



1 Euro

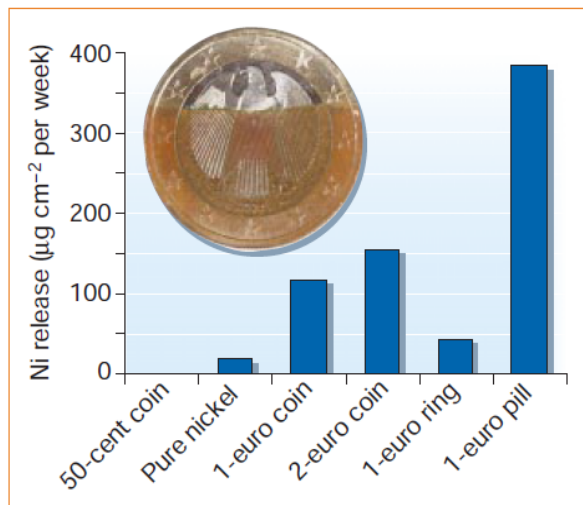
- a) 12,3 µg/cm²
 - b) 11,3 µg/cm²
 - c) 12,1 µg/cm²
- 11,9 µg/cm² ± 3,6%



2 Euro

- a) 12,4 µg/cm²
 - b) 16,9 µg/cm²
 - c) 17,3 µg/cm²
- 15,5 µg/cm² ± 14,3%

Quelle: TÜV Rheinland Products LGA



„Euro-Münzen setzen mehr Nickel frei als reines Nickel selbst“
aus Nestle et al., 2002

Nickel in Tätowiermitteln



Intradermale Applikation = systemische Verfügbarkeit

- 9 % der Bevölkerung in DE sind tätowiert¹
- 9 % persistente Gesundheitsprobleme²

Allergische Reaktionen gehören zu den Hauptkomplikationen

Nickel sollte in Tattoofarben nicht nachweisbar sein

➔ Welche Konzentrationen werden am Markt beobachtet?

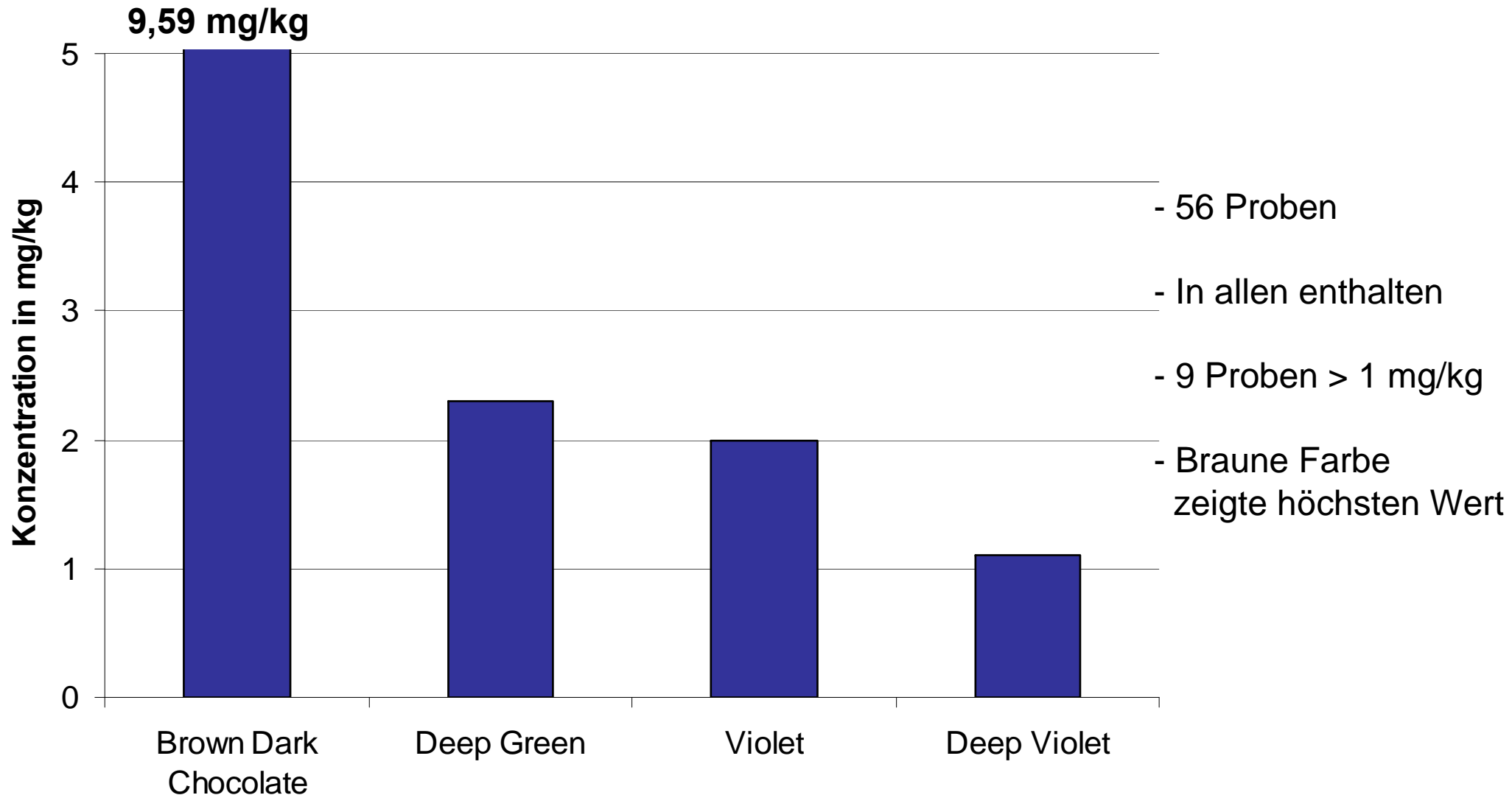
¹Survey, Allensbach, 2004

²Klügl et al, Dermatology. 2010 Aug;221(1):43-50

Funde von Nickel in handelsüblichen Tattoofarben

aus Forte et al., 2009

4 Tattoofarben mit dem höchsten gemessenen Nickelgehalt



Funde von Nickel in handelsüblichen Tattoofarben

The rapid alert system for non-food dangerous products (RAPEX)

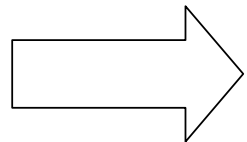


10 Meldungen in den Jahren 2012-2014:



Werte von 6,8 bis 4900 mg/kg Nickel wurden beanstandet.

Herkunft von Nickel in Tattoofarben: Katalysatoren, Verunreinigungen in Eisenoxiden



- **Anorganische und organische Pigmente stehen in kosmetischen Reinheitsgraden zur Verfügung**
- **Es ist technisch möglich Tattoofarben herzustellen in denen Nickel nicht nachweisbar ist**

Fazit

- **Erste Indizien für Reduktion der Nickelallergie-Fälle durch EU-Regulation**
- **Weitere Implementierung der Europäischen Norm 1811:2011 erforderlich:**
0,5 µg/cm²/Woche für Produkte mit Hautkontakt / 0,2 µg/cm²/Woche für Piercings
- **Epidemiologische Beobachtung, Überprüfung gegenwärtiger Grenzwerte**
- **Abnutzung von Produkten mit Hautkontakt muss berücksichtigt werden:**
Weiterentwicklung der Europäischen Norm 12472
- **Nickel sollte in Tattoofarben nicht nachweisbar sein**

DANKE FÜR IHRE
AUFMERKSAMKEIT

Peter Laux

Bundesinstitut für Risikobewertung

Max-Dohrn-Str. 8 - 10 • D-10589 Berlin

Tel. 0 30 - 184 12 - 0 • Fax 0 30 - 184 12 - 47 41

bfr@bfr.bund.de • www.bfr.bund.de