

2. Sitzung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe PAK der Vorläufigen Kunststoffkommission des BfR

Bericht vom 10. Dezember 2007

Die Ad-hoc-Arbeitsgruppe PAK (Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) im Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) wurde 2006 im Rahmen der Vorläufigen Kunststoffkommission gebildet. Mit der Bildung dieser Arbeitsgruppe reagierte das BfR auf die 2005 durch Stiftung Warentest nachgewiesenen hohen Gehalte von PAK in verbrauchernahen Produkten, die damals große Besorgnis erregten. Die Arbeitsgruppe vereint über 40 Experten aus der Forschung, von Prüfinstituten, dem Handel, der Überwachung und der Industrie, um den aktuellen Kenntnisstand zur Technologie und Analytik darzustellen und zu erörtern. Ziel ist es, die von PAK-haltigen Produkten ausgehenden potenziellen gesundheitlichen Risiken zu bewerten und langfristig die PAK-Gehalte in verbrauchernahen Produkten zu minimieren.

Die erste Sitzung der Arbeitsgruppe fand im Dezember 2006 statt. Im Ergebnis wurden als wichtigste Quellen für PAK in verbrauchernahen Produkten Weichmacheröle und Ruße identifiziert. Offen blieben Aspekte, in welchem Umfang PAK aus den betroffenen Produkten migrieren und wie viel davon über die Haut aufgenommen werden. Vor diesem Hintergrund fand im Dezember 2007 die zweite Sitzung der Arbeitsgruppe statt, die vor allem Fragen zur Toxikologie und Analytik dieser Stoffgruppe erörtert hat.

Nach aktuellem Kenntnisstand hält es das BfR für notwendig, den PAK-Gehalt in den betroffenen Produkten so niedrig wie möglich zu halten, weil einzelne Vertreter der Stoffgruppe krebserregende Eigenschaften besitzen. Aus diesem Grund sollten die zurzeit gültigen Orientierungswerte gesenkt werden, denn die derzeitige Datenlage zeigt, dass viele Produkte PAK-frei produziert werden könnten. Aus Sicht des BfR ist es erforderlich, eine standardisierte Methode zur Untersuchung von PAK-Gehalten in verbrauchernahen Produkten aus Gummi oder Kunststoff für die Sammlung amtlicher Untersuchungsverfahren zu etablieren. Außerdem sollte eine Standardmethode zur Erfassung der Migration der PAK bei direktem Hautkontakt entwickelt werden. An den diesbezüglichen Forschungsarbeiten ist das BfR aktiv beteiligt.

Am 10. Dezember 2007 fand die 2. Sitzung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) der Vorläufigen Kunststoffkommission des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR) in Berlin statt. Nachdem in der ersten Sitzung am 13.12.2006 vor allem Experten identifiziert wurden und die wichtigsten Quellen für PAK in verbrauchernahen Produkten ermittelt werden sollten, diente die zweite Sitzung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe PAK vor allem dazu, Fragen der Toxikologie und der Analytik dieser Stoffgruppe zu erörtern. Neben dem Austausch spezifischer Informationen sollte der Forschungsbedarf definiert und mit Blick auf das Bundesweite Überwachungsprogramm 2008 auf eine geeignete Methode zur Bestimmung von PAK in verbrauchernahen Produkten hingearbeitet werden. Wie bereits in der Stellungnahme vom 29. Juni 2006 begründet, strebt das BfR eine Minimierung der Exposition des Verbrauchers im Sinne des ALARA-Prinzips¹ an.

Einige Teilnehmer präsentierten Fachvorträge, welche im Folgenden kurz zusammengefasst werden:

¹ **ALARA** (engl.: **As Low As Reasonably Achievable**) steht für ein in der EU angewendetes Prinzip nach dem Höchstmenge/-gehalte so niedrig wie aus (anwendungs-)technischen oder anderen Gründen (z.B. ubiquitäres Vorkommen) möglich festgesetzt werden sollen, um die Gesundheitsrisiken für den Konsumenten im Sinne des Verbraucherschutzes zu minimieren.

1. Fachvortrag über die Toxikologische Bewertung von PAK

Ein Vertreter des Biochemischen Instituts für Umweltkarzinogene referierte über die toxikologische Bewertung von PAK. Dabei stellte er insbesondere die von unterschiedlichen Gremien erarbeiteten Zusammenstellungen von PAK (PAK-Spektren bzw. -Listen) vor. Dies sind:

- Die Liste der amerikanischen Umweltbehörde (US-EPA) mit 16 Substanzen. Diese wurde bereits in den 1970er Jahren zusammengestellt und berücksichtigt dabei insbesondere das Vorkommen der individuellen Substanzen in der Umwelt.
- Die Klassifizierung der International Agency for Research on Cancer (IARC), zuletzt überarbeitet im Jahr 2005.
- Die Prioritätsliste der Europäischen Lebensmittelsicherheitsbehörde (EFSA), die bevorzugt kanzerogene Verbindungen einschließt. Auf deren Grundlage sind inzwischen bereits einige 1000 Lebensmittelproben in der Europäischen Union untersucht worden. Die hierbei anzuwendende Analytik ist anspruchsvoller als diejenige für das Substanzspektrum nach US-EPA, da hier vor allem höhermolekulare PAK zu erfassen sind, die wegen ihrer Isomeren ein besseres chromatographisches Trennsystem erfordern. Eine Vertreterin der amtlichen Lebensmittelüberwachung wies darauf hin, dass in ihrem Hause bereits nach der EFSA-Prioritätsliste untersucht wird.
- Die Prioritätsliste der ad hoc-Kommission der Deutschen Forschungsgesellschaft, welche im Laufe des Jahres 2008 publiziert werden soll und 19 Substanzen umfasst.
- Dargestellt wurden weiterhin die Wege der metabolischen Aktivierung und des weiteren Metabolismus, die kanzerogenen Wirkungen und deren zugrundeliegender Mechanismus sowie Grenzwerte für den Gehalt an PAK in Lebensmitteln und in Reifen. Im Zusammenhang mit der Anwendung des Konzeptes der Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) wurde hervorgehoben, dass Benzo[a]pyren (TEF=1) nicht die potenteste kanzerogene Substanz darstellt, sondern andere Substanzen, wie z.B. Dibenz[*a,h*]pyren (TEF=10), eine wesentlich stärkere Wirkung aufweisen.

2. Fachvortrag über die PAK-Belastung mit Hilfe des Human-Biomonitoring

Ein Vertreter des Institutes für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin der Universität Erlangen-Nürnberg stellte die Untersuchung der PAK-Belastung von Personen mit Hilfe des Human-Biomonitoring dar. Bei dieser Methode werden die innere Belastung durch Schadstoffe und Metaboliten sowie deren biochemische und biologische Auswirkungen analysiert, um so das Gesundheitsrisiko besser abschätzen zu können. Im Zusammenhang mit PAK ist zum Beispiel die Bestimmung von 1-Hydroxypyren im menschlichen Urin unter Umständen dazu geeignet, eine Aussage über die gesamte PAK-Belastung des Individuums zu treffen. Das Human-Biomonitoring hat gegenüber einer Schadstoffmessung der Umgebungsluft den Vorteil, dass hier die tatsächlich im Körper vorhandene Schadstoffmenge bestimmt wird. Dabei werden alle Quellen, alle Aufnahmewege sowie die individuellen Einflussfaktoren (wie individuelle Entgiftung, Gewohnheiten) integrativ erfasst. Untersuchungen an Personen, die am Arbeitsplatz gegenüber PAK exponiert sind, hatten gezeigt, dass trotz einer moderaten Aufnahme über die Luft deutlich erhöhte Werte innerhalb des Biomonitorings festgestellt werden konnten. Dies wurde dadurch erklärt, dass ein erheblicher Teil der PAK dermal aufgenommen wird. In weiteren Untersuchungen konnte eine quantitative Korrelation zwischen 1-Hydroxypyren und 3-Hydroxybenzo[a]pyren, einem wichtigen Metaboliten der Leitsubstanz Benz[*a*]pyren, gezeigt werden.

3. Fachvortrag über die Abschätzung der Migration von PAK aus Bedarfsgegenständen

Ein Vertreter eines Instituts für Qualitätssicherung von Bedarfsgegenständen berichtete über die Abschätzung der Migration von PAK aus polymeren Bedarfsgegenständen mit Hilfe des Modellings. Dabei wird der Übergang von Stoffen mit Hilfe physikochemischer Gesetzmäßigkeiten abgeschätzt. In diesem Zusammenhang geht es um den Übergang aus einem Bedarfsgegenstand in die Haut und anschließend in das darunterliegende Gewebe. Auf Grundlage verschiedener Messungen (Übergang verschiedener PAK aus einem Hartgummi in 95 %igem Ethanol und in Polyethylen niedriger Dichte, *low density polyethylene*) konnten verschiedene Stoffkonstanten bestimmt und eine Software implementiert werden, die es erlaubt, den Übergang von PAK aus einem Material abzuschätzen. Um dieses noch im Aufbau befindliche Instrument weiter zu verbessern, sind allerdings zusätzliche Parameter nötig, welche weitere unterschiedliche Gummimaterialien und vor allem das menschliche Gewebe genauer beschreiben.

In der sich anschließenden Diskussion wurde darauf hingewiesen, dass das hier vorgestellte Modelling die Dynamik, die bei der Benutzung eines Bedarfsgegenstandes auftritt, nicht ausreichend abbildet. Weitere offene Fragen bestanden darin, wie Kosmetika (z.B. Hautcremes) den Übergang beeinflussen können und ob der mehrschichtige Aufbau der Haut hinreichend berücksichtigt wird. Bei der Auswahl eines geeigneten Simulanzmittels muss außerdem darauf geachtet werden, dass das zu untersuchende Gummi von diesem nicht angegriffen wird.

4. Fachvortrag über Untersuchungen zum Gehalt an PAK in Weichmacheröl und Gummi

Ein Vertreter des Wirtschaftsverbandes der deutschen Kautschukindustrie e.V. (WdK) gab einen Überblick über verschiedene Untersuchungen zum Gehalt an PAK in aromatischem Weichmacheröl und in Gummi und zu deren Migration in Schweißsimulanz. Innerhalb des Spektrums der 16 EPA-PAK zeigen Pyren, Fluoranthen und Fluoren die mengenmäßig größten Gehalte in verbrauchernahen Produkten. Bei der Totalextraktion einer Gummiprobe mit Toluol (Soxhlet, 16 Stunden) konnten zum Teil hohe Mengen an PAK nachgewiesen werden, während die dazugehörigen Werte im Schweißsimulanz (40 °C, 2 Stunden) unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze lagen.

In der sich anschließenden Diskussion wurde die Frage, ob Schweißsimulanz dazu geeignet sei, die Bedingungen auf der Haut abzubilden, kontrovers diskutiert: Einerseits herrsche auf der Hautoberfläche tatsächlich immer eine gewisse Feuchtigkeit, was für ein wässriges Simulanz spräche. Andererseits habe sich beim dynamischen Kontakt zwischen einem belasteten Griff und einem Handschuh (Experiment des TÜV Rheinland, vorgestellt während der letzten Sitzung) ein messbarer Übergang gezeigt, der bei den Untersuchungen des WdK offensichtlich nicht erfasst wird. Somit könne diese Art der Simulation nicht die Realität abbilden. Die Vorgänge beim Hautkontakt, einschließlich der Penetration, sind offensichtlich noch völlig unzureichend beschrieben. Eine experimentelle Annäherung kann durch die Verwendung von Franz-Kammern erfolgen.

5. Fachvortrag Expositionsabschätzung

Eine Vertreterin des niederländischen Instituts für das öffentliche Gesundheitswesen und Umwelt (National Institute for Public Health and the Environment, RIVM) stellte die Arbeiten ihrer Einrichtung auf dem Gebiet der Expositionsabschätzung dar: Das RIVM hat unter anderem eine auf verschiedenen Datenbanken basierende Software zur Expositionsabschätzung (ConsExpo) entwickelt, die jeweils unterschiedliche Modelle für die inhalative, orale und dermale Exposition beinhaltet. Für die dermale Exposition wird unterschieden zwischen direktem Hautkontakt, dem Reiben auf einer Oberfläche, der Migration aus einem Material mit direktem Hautkontakt und der Diffusion durch ein Produkt mit anschließendem Kontakt zur Haut. Letzteres basiert auf ähnlichen Grundlagen wie das Modell, welches in dem Fachvortrag über die Abschätzung der Migration vorgestellt worden ist. Mit der Hilfe von ConsExpo kann sowohl die externe als auch die interne Exposition betrachtet werden. Auch probabilistische Aspekte können darin berücksichtigt werden. Ein Vorteil von ConsExpo besteht in den darin hinterlegten Daten zum Verbrauch von Produkten (Art, Menge, Häufigkeit etc.), die zusammengestellt und in die entsprechende Teildatenbank eingearbeitet worden sind. In einer weiteren Version dieser bereits frei im Internet verfügbaren Software soll es auch möglich sein, durch Aufsummierung der einzelnen Mengen der verschiedenen Expositionspfade die chronische Gesamtexposition abzuschätzen. Das RIVM plant, sich im Jahr 2008 verstärkt mit Fragen der dermalen Aufnahme und der Aufnahme aus festen Materialien zu beschäftigen.

6. Fachvortrag über eine Untersuchungsmethode zur Bestimmung von PAK in verbrauchernahen Produkten

Ein Vertreter eines großen Handelsunternehmens berichtete über die Harmonisierung einer Untersuchungsmethode zur Bestimmung von PAK in Gummi- und Kunststoffmaterialien von verbrauchernahen Produkten. Im Zuge der 2005 von der Stiftung Warentest (StiWa) veröffentlichten PAK-Gehalte in Hammergriffen hatte das Handelsunternehmen eine Probe von verschiedenen Laboren untersuchen lassen. Dabei zeigten sich sehr unterschiedliche Ergebnisse (Summe PAK nach EPA im Hammergriff: Labor 1: 500 mg/kg, Labor 2: 1200 mg/kg, StiWa: ca. 3000 mg/kg). In der Folge wurde mit den Vertretern verschiedener Handelslaboratorien eine „Arbeitsgruppe PAK“ gegründet, deren Aufgabe die Entwicklung einer einheitlichen Untersuchungsmethode zur Bestimmung von PAK in Gummi und Kunststoff war. Diese Methode sollte einfach und günstig sein und die 16 PAK gemäß der US-EPA erfassen. In verschiedenen Schritten wurde eine Methode erarbeitet und in einer Prüfvorschrift dokumentiert, die auf einer Extraktion mit Toluol im Ultraschallbad und anschließender GC-MS-Analytik basiert. Durch deren Anwendung konnte die Standardabweichung zwischen den einzelnen Laboratorien erheblich gesenkt werden. Diese Methode ist u. a. dem Ausschuss für technische Arbeitsmittel und Verbraucherprodukte (AtAV) vorgelegt worden.

In der anschließenden Diskussion wurden folgende Ergänzungen und Verbesserungsvorschläge geäußert:

- Bei vielen Gummisorten ist es aus analytischer Sicht notwendig, einen Aufreinigungsschritt durchzuführen. Dies ergibt sich z.B. aus dem hohen Ölgehalt einiger Gummisorten (20-30 %).
- Zur besseren Beurteilung sollte aus den Daten der vergleichenden Untersuchungen die Vergleichbarkeit und die Wiederholbarkeit berechnet werden.
- Untersuchungen zur Überprüfung der Vollständigkeit des Extraktionsschrittes (z.B. mit Hilfe von dotiertem Material) wurden empfohlen.

Im Zusammenhang mit dem letzten Punkt zeigte sich der Bedarf an einem möglichst zertifizierten Referenzmaterial. Es soll nun geprüft werden, ob solches bereits angeboten wird (Recherche beim Institute for Reference Materials and Measurements, Belgien, und beim National Institute of Standards, USA). Sollte dies nicht der Fall sein und sofern die Entwicklung einer amtlichen Methode gemäß § 64 angestrebt wird, so wird sich das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) darum kümmern.

Zusammenfassung

Auch in Zukunft wird das BfR am ALARA-Prinzip festhalten und darauf hinwirken, dass die Gehalte an PAK in verbrauchernahen Produkten minimiert werden. Diese Vorgehensweise ist dadurch begründet, dass einzelne Vertreter dieser Stoffklasse genotoxische und kanzerogene Eigenschaften besitzen und PAK unter die Konvention zu persistenten organischen Umweltkontaminanten (POP) fallen. Auch zeige die Auswertung der bisherigen Untersuchungsdaten, dass viele Produkte durchaus PAK-frei produziert werden können.

Die zurzeit angewandten Orientierungswerte sind langfristig anpassungsbedürftig, d.h. es ist zu prüfen, inwieweit eine weitere Absenkung möglich ist. Die jetzige Datenlage zeigt, dass dies unter Berücksichtigung der jeweiligen Produktgruppe technologisch möglich ist. (Der Vertreter des WdK wies in diesem Zusammenhang auf die Unverzichtbarkeit spezieller Ruße in bestimmten Anwendungsbereichen hin.)

Das BfR hält es weiterhin für erforderlich, ausgehend von den in dieser Sitzung beschriebenen Arbeiten, eine standardisierte Methode zur Untersuchung von PAK in verbrauchernahen Produkten aus Gummi oder Kunststoff für die Sammlung amtlicher Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB zu erstellen. Dem BVL als zuständiger Institution wurde empfohlen, zunächst die auf dieser Sitzung vorgestellte Methode den Ländern zur Durchführung des Bundesweiten Überwachungsprogrammes 2008 vorzulegen, mit der Maßgabe, dass ggf. ein Aufreinigungsschritt einzufügen ist.

Darüber hinaus ist es generell notwendig, eine Standardmethode zur Erfassung der Migration bei direktem Hautkontakt zu entwickeln. Das BfR wird sich daher auf diesem Gebiet auch mit eigener Forschung einbringen.

Zur Bündelung des aktuellen Wissensstandes war es erforderlich, die ad hoc Arbeitsgruppe PAK mit einer großen Zahl von über 40 Teilnehmern wiederholt einzuberufen (siehe: 1. Sitzung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe PAK der Vorläufigen Kunststoffkommission des BfR, Bericht vom 13. Dezember 2006). Weitergehende Aktivitäten auf diesem Feld sind bereits angedacht und werden in der Zukunft im BfR in der Abteilung Sicherheit verbrauchernaher Produkte fortgeführt.