

Perfluorchemikalien in Papieren und Kartons für Lebensmittelverpackungen

Gesundheitliche Bewertung Nr. 049/2005 des BfR vom 27. Oktober 2005

Damit Papiere oder Kartons für die Verpackung von Lebensmitteln wie Getränkebecher, Piz-zakartons oder Fast Food-Schalen beim Gebrauch nicht aufweichen, können sie mit Perflu-orchemikalien beschichtet sein; diese fett- und wasserabweisenden Chemikalien können als Verunreinigung FTOH (Fluortelomer-Alkohole) enthalten. Neuere wissenschaftliche Erkennt-nisse deuten darauf hin, dass Beschichtungen mit Restmengen an FTOH für Verbraucher ein Gesundheitsrisiko darstellen könnten.

FTOH stehen unter Verdacht, auf Lebensmittel überzugehen und über die Nahrung in den Körper zu gelangen. Aus Tierversuchen gibt es Hinweise, dass sich ein kleiner Teil (ca. 1 %) der FTOH im Körper in Perfluoroctansäure (PFOA) umwandelt. Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat PFOA aufgrund toxikologischer Befunde im Tierversuch und der langen Halbwertszeit im menschlichen Blut sehr kritisch bewertet.

Um eine weitergehende gesundheitliche Bewertung vornehmen zu können, fehlen dem BfR bislang verlässliche Daten zum Umfang, in welchem Verbraucher mit FTOH in Kontakt kommen. Die Hersteller von Verpackungen für Lebensmittel wurden deswegen aufgefordert, Informationen zum Gehalt von FTOH und PFOA in den Perfluorchemikalien sowie zu ihrem Übergang aus entsprechend beschichteten Papieren auf Lebensmittel vorzulegen. Auf Basis dieser Daten wird das BfR kurzfristig prüfen, ob von diesen Papieren ein Gesundheitsrisiko ausgeht und ob die Stoffe nach wie vor für den Einsatz zur Herstellung von wasser- und fett-abweisenden Papieren und Kartons empfohlen werden können.

1 Gegenstand der Bewertung

In der Öffentlichkeit werden gesundheitliche Bedenken gegen FTOH (Fluortelomer-Alkohole) geäußert, die in mit Perfluorchemikalien beschichteten fett- und wasserabweisenden Papiere-n für Lebensmittelverpackungen vorkommen können. Die Bedenken werden unter ande-rem begründet mit dem Abbau von FTOH zu Perfluoroctansäure (PFOA), die eine lange Halbwertszeit im menschlichen Körper hat. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) legt im Folgenden den gegenwärtigen wissenschaftlichen Kenntnisstand dar. Die Umweltaspek-te, die sich aus dem allgegenwärtigen Auftreten von Perfluoralkyl-Verbindungen ergeben (Hekster, 2003), wurden in die Bewertung nicht einbezogen.

2 Ergebnis

Zur Exposition mit FTOH und zur Toxikologie dieser Verbindungsklasse liegen bisher nur unzureichende Daten vor, die eine abschließende gesundheitliche Bewertung ihres Vor-kommens in wasser- und ölabweisend ausgerüsteten Papieren für den Lebensmittelkontakt nicht ermöglichen.

Das BfR hat die Hersteller von Perfluorchemikalien, die in den BfR-Empfehlungen XXXVI „Papiere für den Lebensmittelkontakt“¹ und XXXVI/2 „Backpapiere“² als Mittel zur Oberflä-chenveredlung und -beschichtung aufgeführt sind, aufgefordert, Informationen zum Über-

¹ Bundesinstitut für Risikobewertung, Kunststoffempfehlungen XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkon-takt, Stand vom 01.02.2005, http://bfr.zadi.de/SEARCH/BASIS/KSE1/ALL/blob_dt/DDD/360DEUTSCH.pdf

² Bundesinstitut für Risikobewertung, Kunststoffempfehlungen XXXVI/2. Papiere, Kartons und Pappen für Backzwecke, Stand vom 01.02.2005, http://bfr.zadi.de/SEARCH/BASIS/KSE1/ALL/blob_dt/DDD/362DEUTSCH.pdf

gang von FTOH und PFOA auf Lebensmittel vorzulegen. Die angeforderten Daten beziehen sich auf FTOH und PFOA als Verunreinigungen sowie als Zersetzungs- und Umwandlungsprodukte. Auf der Grundlage der erhaltenen Angaben will das Bundesinstitut prüfen, ob die entsprechenden BfR-Empfehlungen bezüglich des Einsatzes dieser Stoffe bei der Herstellung von Papieren für den Lebensmittelkontakt aufrecht erhalten werden können.

3 Begründung

3.1 Risikobewertung

3.1.1 Agens

Fluortelomer-Alkohole (FTOH) stellen eine wichtige chemische Gruppe innerhalb der Perfluoralkyl-Verbindungen dar. Der Name leitet sich vom Herstellungsprozess der Telomerisierung ab, der neben dem elektrochemischen Verfahren zur Produktion von Fluorchemikalien eingesetzt wird. Mit Perfluorchemikalien werden unterschiedliche Verbraucherprodukte (Kleidung, Möbel, Lebensmittelverpackungen) ausgerüstet, um ihnen wasser- und fettabweisende Eigenschaften zu verleihen.

In perfluorierten organischen Verbindungen sind die Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst durch Fluoratome ersetzt, was den Substanzen eine höhere thermische und chemische Stabilität im Vergleich zu den analogen Kohlenwasserstoffverbindungen verleiht. Die Telomerisierung führt zu partiell fluorierten, linearen Alkoholen mit geradzahligen Kohlenstoffketten, z.B. $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ (8:2 FTOH, Perfluorocethanol). FTOH können als Verunreinigung im Endprodukt z.B. im Papier oder Karton für Lebensmittelverpackungen enthalten sein. Insbesondere für 8:2 FTOH wurde der aerobe, biologische Abbau zur Perfluorooctansäure (PFOA) qualitativ nachgewiesen (Dinglasan, 2004); PFOA wurde bereits von der EFSA evaluiert und aufgrund der langen Halbwertszeit im menschlichen Blut (>4 Jahre) sehr kritisch bewertet (EFSA, 2005). Mehrere Fluortelomer-Verbindungen, die für die Oberflächenbeschichtung von Papieren bestimmt sind, gelten als mögliche Kandidaten für den Abbau zu FTOH oder PFOA (Begley et al., 2005).

3.1.2 Gefährdungspotenzial

Zur Zeit sind nur wenige toxikologische Daten zu FTOH verfügbar. Verschiedene FTOH-Verbindungen (6:2, 8:2, 10:2 und 12:2) ergaben in Tests auf erbgutverändernde Eigenschaften (im bakteriellen Mutagenesetest und im *in vivo*-Mikronukleustest) negative Resultate (Hekster et al., 2003; Martin et al., 2005).

Eine kommerzielle Mischung von FTOH (CAS No 65530-60-1) mit 2 % Restgehalt von Fluoralkyljodid wurde in einer oralen 90-Tagestudie an Ratten in Dosierungen von 25, 100 und 250 mg/kg Körpergewicht (KG)/Tag getestet (Ladics et al., 2005): Die erhöhten Fluoridspiegel im Urin auch drei Monate nach dem Absetzen der Behandlung deuten auf eine langsame Freisetzung der Fluor-Verbindungen aus dem Gewebe der Ratten hin. In der höchsten Behandlungsgruppe wurden auch zu diesem Zeitpunkt noch erhöhte Lebergewichte und Beta-Oxidationsraten beobachtet, außerdem wurden Anzeichen einer Fluorose gefunden. Weitere Effekte traten nach 90 Tagen Behandlung in den roten Blutkörperchen, Leber, Niere und Schilddrüse auf. Statistisch signifikante Effekte an den Nieren wurden bei den Männchen ab 100 mg/kg KG/Tag beobachtet. Der NOAEL (no observed adverse effect level; der Wert entspricht der höchsten Dosis, bei der keine schädigende Wirkung erfolgte) liegt in dieser Studie bei 25 mg/kg KG/Tag. In einer weiteren oralen 90-Tagestudie in Ratten mit 8:2 FTOH wurden ähnliche Effekte mit einem NOAEL von 5 mg/kg KG/Tag berichtet (Ladics, 2004).

Mit dem oben genannten FTOH-Gemisch (CAS No 65530-60-1) wurde eine Ein-Generationsstudie an Ratten durchgeführt (Mylchreest et al., 2005). Ab 100 mg/kg KG/Tag waren die Wurfgröße, die Zahl und das Gewicht der Nachkommen reduziert. Der NOAEL in dieser Studie liegt bei 25 mg/kg KG/Tag. In einer weiteren entwicklungstoxikologischen Studie traten bei einer Dosierung von 500 mg/kg KG/Tag foetale Skelettveränderungen auf, während bei 200 mg/kg KG/Tag keine Effekte auftraten. Insgesamt wurden keine funktionellen reproduktions- oder entwicklungstoxikologischen Effekte beobachtet.

Studien zum Stoffwechsel von 8:2 FTOH in Mäusen, Ratten bzw. Rattenleberzellen ergaben, dass überwiegend ausscheidungsfähige Abbauprodukte wie O-Glucuronide und O-Sulfate entstehen. Als weitere Abbauprodukte wurden auch PFOA und Perfluorcarboxylate gefunden (Hagen, 1981; Martin et al., 2005; Kudo et al., 2005). Aufgrund der Ergebnisse dieser Studien wird der Anteil von 8:2 FTOH, der zu PFOA umgewandelt wird, auf maximal 1% geschätzt. Bei wiederholter Gabe von FTOH steigen die PFOA-Werte in der Mausleber dosis- und zeitabhängig an und PFOA könnte so zu Effekten in der Leber von Nagetieren (Induktion der Peroxisomenproliferation) beitragen (Kudo et al., 2005).

Für Kunststoffe im Kontakt mit Lebensmitteln ist das Ammoniumsalz der PFOA bereits von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) bewertet worden. Aufgrund der toxikologischen Datenlage – vor allem in Anbetracht der extrem langen Halbwertszeit nach hohen PFOA-Belastungen bei beruflich exponierten Personen (>4 Jahre im Blut) – wurde kein TDI-Wert (tolerable daily intake-Wert) für PFOA abgeleitet; stattdessen wurde der Einsatz von PFOA auf Anwendungen beschränkt, die eine relevante Exposition des Menschen ausschließen, d.h. auf Antihafbeschichtungen, die unter Anwendung hoher Temperaturen hergestellt werden, und in denen bei einer Nachweisgrenze von ca. 20 µg/kg Polymer kein PFOA mehr nachgewiesen wurde. PFOA ist nicht genotoxisch. In subchronischen Studien ist die Leber das Zielorgan von PFOA in Ratten (Peroxisomenproliferation) und Affen (die niedrigste Dosis, bei der noch ein Effekt beobachtet wurde, LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) lag bei 3 mg/kg KG/Tag). In einer Zwei-Generationsstudie mit PFOA an Ratten wurden Veränderungen im Körpergewicht und in Organgewichten induziert (LOAEL = 1mg/kg KG/Tag). Bei chronischer Gabe induziert PFOA in Ratten Tumore (Adenome) in Leber, Hoden (Leydigzellen) und der Bauchspeicheldrüse. Für PFOA werden nicht-genotoxische Wirkmechanismen (Tumorpromotion) angenommen, deren Relevanz für den Menschen entweder nicht gegeben (Peroxisomenproliferation in der Leber) oder noch unklar (Leydigzellen, Bauchspeicheldrüse) ist.

3.1.3 Exposition

In den BfR-Empfehlungen XXXVI „Papiere für den Lebensmittelkontakt“ und XXXVI/2 „Backpapiere“ sind eine Reihe von Perfluorverbindungen als Mittel zur Oberflächenausrüstung und -beschichtung berücksichtigt. Die Bewertung der aufgeführten Verbindungen wurde überwiegend zu einer Zeit durchgeführt, als der Stand der Analytik noch keine spezifische Bestimmung von Perfluorverbindungen im Lebensmittel und in Migrationslösungen erlaubte. Zu dieser Zeit erfolgte die Messung des Übergangs von perfluorierten Substanzen lediglich aus einer Gesamtfluorbestimmung mittels fluorspezifischer Elektrode unter Berücksichtigung des Fluorgehaltes der entsprechenden Aktivsubstanz.

In einem aktuellen Antrag (2004) zur Aufnahme einer Perfluorchemikalie als Mittel zur Oberflächenveredlung und -beschichtung in die Empfehlung XXXVI wurden auch Daten zum Übergang von FTOH, die als Verunreinigungen in der Aktivsubstanz enthalten sind, auf Lebensmittel vorgelegt. Aus den Ergebnissen der Bestimmung von FTOH als Summe von 6:2, 8:2 und 10:2 FTOH in einem Acetonextrakt eines entsprechend ausgerüsteten Papiers wür-

den sich bei Annahme des vollständigen Übergangs Gehalte im Lebensmittel von $< 6 \mu\text{g}$ FTOH/kg ($< 1 \mu\text{g}/\text{dm}^2$) ergeben.

Eine Expositionsabschätzung für FTOH aus Papieren für den Lebensmittelkontakt kann auf der Grundlage dieser wenigen Daten nicht vorgenommen werden. Für eine Gesamtbetrachtung der Exposition mit FTOH muss auch die Aufnahme über die Atmung berücksichtigt werden. Aus Daten zum Vorkommen von FTOH in der Troposphäre wurde eine Exposition über die Außenluft von 0,2 - 2 ng/Person/Tag abgeschätzt (Stock et al., 2004). Außerdem wurde von Martin et al. (2005) darauf hingewiesen, dass über die Innenraumluft mit einer höheren Exposition zu rechnen ist.

3.1.4 Risikocharakterisierung

Es ist zu berücksichtigen, dass perfluorierte Substanzen über die Verwendung in Papieren für den Lebensmittelkontakt hinaus auch als wasser-, fett- und schmutzabweisende Ausrüstung in anderen Verbraucherprodukten (z.B. in Kleidung, Möbeln, Teppichen) verwendet werden. Diese Substanzen können PFOA als Verunreinigung in sehr geringen Mengen (im ppb-Bereich, parts per billion = 1 Milliardstel) enthalten. Die Auswirkungen verschiedener Expositionsquellen von PFOA und anderen perfluorierten Substanzen mit ähnlicher Toxikologie und Toxikokinetik im Hinblick auf einen ausreichenden Sicherheitsabstand („Margin of Exposure“) bedürfen weiterer Klärung.

Während bei Kochgeschirr (Pfannen mit Antihaf-Beschichtung) der Restgehalt an PFOA so gering ist, dass unter normalen Verwendungsbedingungen (d.h. Erhitzen von Lebensmitteln) keine nennenswerte Exposition des Verbrauchers zu erwarten ist (EFSA, 2005), stellt die Kontamination von Lebensmitteln durch Papiere, die mit Fluorchemikalien behandelt wurden, die größte potenzielle Expositionsquelle für diese Chemikalien über die Nahrung dar (Begley, 2005).

4 Maßnahmen/Handlungsrahmen

Zur Zeit wird mit den Herstellern von Oberflächenbeschichtungen von Papieren und Kartons im Kontakt mit Lebensmitteln geklärt, ob und in welchen Mengen FTOH oder PFOA als Verunreinigung oder Zersetzungs-/Umwandlungsprodukt aus den in den BfR-Empfehlungen XXXVI und XXXVI/2 aufgeführten Stoffen auf Lebensmittel übergehen können. Auf der Grundlage der erhaltenen Angaben zum Übergang dieser Stoffe auf Lebensmittel wird das BfR kurzfristig prüfen, ob die Empfehlungen bezüglich des Einsatzes dieser Stoffe bei der Herstellung von Papieren für den Lebensmittelkontakt aufrecht erhalten werden können.

Zudem sind weitere Studien zum Migrationsverhalten von Perfluorchemikalien aus Papieren und Kartons für Lebensmittelverpackungen erforderlich. Zur Klärung des gesundheitlichen Risikos durch FTOH wären quantitative Angaben zum Stoffwechsel in vivo, insbesondere zur PFOA-Bildung, hilfreich. Außerdem wären Bestimmungen von FTOH-Abbauprodukten als Biomarker wünschenswert, um abschätzen zu können, in welchem Umfang Verbraucher mit FTOH belastet werden.

5 Referenzen

Begley T., White H. K., Honigfort P., Twaroski M. L., Neches R., Walker R. A. 2005. Perfluorochemicals: Potential sources of and migration from food packaging. Food Add. Contam. 22: 1023-1031

EFSA 2005. Opinion of the AFC Panel related to a 9th list of substances for food contact materials, adopted on 29 June 2005

Dinglasan M.J.A., Ye Y., Edwards E.A., Maybury S.A. 2004. Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2857-2864

Hagen D.F., Belisle J., Johnson J.D., Venkateswarlu P. 1981. Characterization of fluorinated metabolites by a gas chromatographic-helium microwave plasma detector – The biotransformation of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanol to perfluorooctanoate. *Analytical Biochemistry* 118: 336-343

Hekster F.M., Laane R.W.P.M., deVoogt P. 2003. Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances. *Rev. Environ. Contam. Tox.* 179: 99-121

Kudo N., Iwase Y., Okayachi H., Yamakawa Y., Kawashima Y. 2005. Induction of hepatic peroxisome proliferation by 8-2 telomer alcohol feeding in mice: Formation of perfluorooctanoic acid in the liver. *Toxicological Sciences* 86: 231-238

Ladics G.S., Kennedy G.L., O'Connor J., Everds N.E., Frame S.R., Gannon S., Jung R., Iwai H., Shin-ya 2004. Subchronic toxicity 90-day oral gavage study of 8.2 Telomer B alcohol in rats. *Toxicologist* 78: 203-204

Ladics G.S., Stadler J.C., Makovec G.T., Everds N.E., Buck R.C. 2005. Subchronic toxicity of a fluoroalkylethanol mixture in rats. *Drug and Chemical Toxicology* 28: 135-158

Martin, J.W., S.A. Mabury, P.J. O'Brien 2005. Metabolic products and pathways of fluorotelomer alcohols in isolated rat hepatocytes. *Chemico-biological interactions* 155: 165-180

Mylchreest E-, Ladics G.S., Munley S.M., Buck R.C., Stadler J.C. 2005. Evaluation of the reproductive and developmental toxicity of a fluoroalkylethanol mixture. *Drug and Chemical Toxicology* 28: 159-175

Stock N.L., Lau F., Ellis D.A., Martin J.W., Muir D.C.G., Mabury S.A. 2004. Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the North American troposphere. *Environ. Sci. Technol.* 34: 991-996