

## **Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Spielzeug**

Stellungnahme Nr. 046/2009 des BfR vom 14. Oktober 2009

Zahlreiche polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind krebserzeugende Substanzen, sie werden deshalb den sogenannten CMR-Stoffen zugeordnet. CMR bedeutet, der Stoff ist krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend. Bei den PAK handelt es sich in der Regel um ein Substanzgemisch aus mehr als hundert Einzelkomponenten. PAK können u.a. in verbrauchernahen Produkten aus Gummi oder Elastomeren enthalten sein. Dazu gehört auch Spielzeug für Kinder. Ursache hierfür ist die Verwendung von PAK-haltigen Weichmacherölen oder von Rußen, die natürlicherweise PAK enthalten und die bei der Herstellung Gummi oder Elastomeren zugesetzt werden, um den Materialien verschiedene gewünschte mechanische und verarbeitungstechnische Eigenschaften zu verleihen.

Vor dem Hintergrund einer steigenden Zahl von Krebserkrankungen bei Kindern ist es dringend geboten, die Exposition gegenüber CMR-Stoffen soweit wie möglich zu minimieren. Das Bundesinstitut für Risikobewertung hat die in der neuen Spielzeugrichtlinie der Europäischen Union festgelegten Regelungen für CMR-Stoffe in Kinderspielzeug auf die PAK angewendet und hinsichtlich ihres gesundheitlichen Risikos bewertet. Das Institut kommt zu dem Schluss, dass die derzeit gültigen Werte die Gesundheit von Kindern weder ausreichend schützen noch dem Gebot zur Expositionsminimierung bei CMR-Stoffen genügen. Nach Auffassung des BfR sollte für derartige Stoffe das ALARA Prinzip (as low as reasonably achievable) gelten. Untersuchungen von Spielzeug zeigen, dass für die PAK die technisch machbaren Gehalte deutlich unter den nach der Spielzeugrichtlinie zulässigen Maximalgehalten liegen.

Das BfR empfiehlt, sich bei Regelungen für CMR-Stoffe in Spielzeug generell nicht auf Gehalte, sondern analog zu Lebensmittelkontaktmaterialien auf die Migration (Freisetzung) zu beziehen. Für diese Materialien gilt, dass die Migration von CMR-Stoffen nicht nachweisbar sein darf. Diese Anforderung ist nach Erkenntnissen des BfR technologisch machbar und hat sich in der Praxis bewährt. Die Regelung für Lebensmittelkontaktmaterialien sollte daher für alle Arten von Spielzeugmaterialien und ohne Altersbegrenzung übernommen werden, um die Exposition der Kinder gegenüber CMR-Stoffen zu minimieren.

### **1 Gegenstand der Bewertung**

Für Kinder sind besondere Sicherheitsanforderungen hinsichtlich der Exposition gegenüber Chemikalien zu stellen, da sie auf Chemikalien wesentlich empfindlicher reagieren können als Erwachsene. Dies gilt auch für CMR-Stoffe (Stoffe, die als krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend eingestuft sind). Die Daten des Krebsregisters am Robert-Koch-Institut (RKI) belegen, dass in Deutschland die Krebsraten bei Kindern steigen. Seit Beginn der Datendokumentation 1980 bis zum Jahre 2006 ist die Zahl der Neuerkrankungen (Inzidenz) von malignen Erkrankungen bei Kindern bis 15 Jahren kontinuierlich um mehr als 50% gestiegen. Bösartige Neubildungen von Tumoren sind bei Kindern die zweithäufigste Todesursache (RKI 2008). Die Gründe hierfür sind unklar.

Es besteht dringender Handlungsbedarf, die Exposition von Kindern gegenüber CMR-Stoffen über alle Quellen im Sinne des Gesundheitsschutzes zu minimieren. Dies schließt auch die Exposition über Spielzeug ein. Kinder bis zu 6 Jahren haben im Mittel ca. 15000 Stunden gespielt. Diese Zahl verdeutlicht die Relevanz der Exposition gegenüber CMR-Stoffen aus Spielzeug.

Nach der neuen Spielzeugrichtlinie (RL 2009/48/EG) sind CMR-Stoffe wie die PAK in Spielzeug zulässig, wenn deren Gehalt die im Chemikalienrecht festgelegten Grenzwerte (RL 1999/45/EG, Verordnung (EG) 1272/2008) nicht überschreitet.

Am Beispiel der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) lässt sich der unzureichende Gesundheitsschutz gegenüber CMR-Stoffen in der neuen Spielzeugrichtlinie veranschaulichen. Deshalb wird im Folgenden eine gesundheitliche Risikobewertung für die PAK als eine relevante kanzerogene wirkende Substanzklasse unter besonderer Berücksichtigung von Kindern und deren Exposition über Spielzeug vorgelegt.

## 2 Ergebnis

Angesichts des kontinuierlichen Anstiegs der Krebsinzidenz und wegen der besonderen Empfindlichkeit von Kindern gegenüber Chemikalien ergibt sich dringender Handlungsbedarf, die Exposition von Kindern gegenüber CMR-Stoffen zu minimieren. Spielzeug kann hierbei eine relevante und für Kinder spezifische Expositionsquelle darstellen, wie das Beispiel PAK belegt. Es muss deshalb in die Expositionsminierungsmaßnahmen einbezogen werden.

PAK sind Humankarzinogene, für die aufgrund ihres genotoxischen Wirkmechanismus keine sichere untere Wirkungsschwelle abgeleitet werden kann. Die mögliche dermale Aufnahme von Benzo[a]pyren (BaP), der Leitverbindung der PAK, über Spielzeug kann bei Annahme des nach der neuen Spielzeugrichtlinie RL 2009/48/EG zulässigen Gehaltes von bis zu **100 mg/kg** die orale Aufnahme über die Nahrung deutlich überschreiten. Auch würde diese über Spielzeug zulässige Aufnahme die nach dem TTC (Threshold of Toxicological Concern)-Konzept für hochpotente kanzerogene und mutagene Stoffe, wie BaP, abgeleitete gesundheitliche Unbedenklichkeitsschwelle für die Aufnahme über alle Quellen um den Faktor 300 überschreiten. Diesem TTC-Wert liegt ein in einigen Ländern „gesellschaftlich akzeptiertes Lebenszeit-Krebsrisiko“ von 1 zu einer Million zugrunde. Bei deutlicher Überschreitung des TTC-Wertes muss dagegen von einem höheren Krebsrisiko ausgegangen werden. Das Beispiel der maximal zulässigen BaP-Exposition über Spielzeug und dessen Vergleich mit dem TTC-Wert machen deutlich, dass eine gesundheitliche Schädigung des spielenden Kindes nicht sicher ausgeschlossen werden kann.

Das Beispiel der PAK verdeutlicht, dass eine Übertragung der chemikalienrechtlichen Regelungen auf die Verwendung von CMR-Stoffen in Spielzeug weder dem Gebot zur Expositionsminimierung gerecht wird, noch ausreichenden Schutz für die Gesundheit der Kinder bietet. Aus toxikologischer Sicht sind am technisch Machbaren orientierte Expositionsminierungsmaßnahmen gegenüber CMR-Stoffen zwingend geboten. Daten zu PAK-Gehalten in Spielzeugen zeigen, dass technisch einhaltbare Werte deutlich niedriger sind als die nach der neuen Spielzeugrichtlinie zulässigen Maximalwerte, die sich am Chemikalienrecht orientieren. Hohe PAK-Expositionen der Kinder über Spielzeug sind technisch vermeidbar und deshalb nicht akzeptabel. Das höchste Schutzniveau für Kinder wird erreicht, wenn die für CMR-Stoffe in Lebensmittelkontaktmaterialien getroffenen Regelungen Anwendung finden.

Das BfR empfiehlt, generell die Regelungen für CMR-Stoffe in Spielzeug nicht auf die Gehalte, sondern auf die Migration zu beziehen, da nur diese für die Exposition relevant ist. Die Regelungen für CMR-Stoffe in Lebensmittelkontaktmaterialien, dass die Freisetzung der verwendeten CMR-Stoffe nicht nachweisbar sein darf ( $<0,01$  mg/kg), sind technologisch umsetzbar und haben sich in der Praxis bewährt. Sie sollten für alle Arten von Spielzeugmaterialien und ohne Altersbegrenzung übernommen werden, um die Exposition der Kinder gegenüber den CMR-Stoffen zu minimieren.

### 3 Begründung

#### 3.1 Risikobewertung

##### 3.1.1 Mögliche Gefahrenquelle

PAK stellen ein Substanzgemisch aus mehr als 100 Einzelkomponenten dar, die auch in Spielzeugen aus Gummi und Kunststoffen häufig nachgewiesen werden. Sie können als Bestandteile von Weichmacherölen, welche Gummiprodukten zur Erzielung entsprechender funktioneller Eigenschaften zugesetzt werden, in das Produkt gelangen. PAK-arme Varianten dieser Öle sind erhältlich, jedoch im Vergleich teurer. PAK bilden einen natürlichen Bestandteil von Rohöl. Eine weitere Eintragsquelle stellen Ruße dar, welche Elastomeren zur Erzielung bestimmter Produkteigenschaften (u. a. Elastizität, Dämpfung, Löslichkeit in der Polymermatrix) zugesetzt werden. Weichmacheröle und Ruße können neben Kunststoffen auch in Lacken und Überzügen eingesetzt werden. PAK wurden in verbrauchernahen Produkten und auch in Spielzeug nachgewiesen (BfR 2009).

##### 3.1.2 Gefährdungspotenzial

Eine aktuelle BfR-Bewertung dieser Substanzklasse in verbrauchernahen Produkten ist über die Internetseite des BfR zugänglich (BfR 2009). Daher konzentrieren sich die folgenden Ausführungen zum Gefährdungspotenzial auf einige ausgewählte Aspekte.

Seit langem ist bekannt, dass zahlreiche PAK Tumore auslösen können, die Substanzen wurden daher als krebserzeugend eingestuft. Als Leitsubstanz für die PAK dient Benzo[a]pyren (BaP), das vor einigen Jahren durch die Internationale Krebsforschungsagentur IARC als krebserzeugend für den Menschen eingestuft wurde (Straif et al. 2005). Für eine Reihe dieser PAK kann aufgrund des genotoxischen Wirkmechanismus keine sichere untere Wirkungsschwelle abgeleitet werden. Darüber hinaus wirken einige PAK-Vertreter, wie z.B. die Leitverbindung BaP mit großer Wahrscheinlichkeit beim Menschen erbgutverändernd und beeinträchtigen die Fortpflanzung (DFG 2004). Mutationen durch DNA-Adduktbildung der hochreaktiven PAK-Metabolite können die Krebsbildung induzieren (DFG 2008). PAK besitzen ein hohes Potenzial, über die Haut aufgenommen zu werden.

Neben den mutagenen und kanzerogenen Wirkungen wurden weiterhin auch Genaktivierungen durch PAK beschrieben. Gut untersucht ist die Induktion Fremdstoff-metabolisierender Enzyme, die eine verstärkte Metabolisierung der PAK sowie den Abbau endogener Substanzen nach sich ziehen kann (DFG 2008). Da die Mutagenität und Kanzerogenität erst durch die toxikologisch relevanten Metabolite ausgelöst werden, kann die Enzyminduktion bei wiederholter Exposition zu einer Verstärkung dieser Effekte führen.

Da es eine Vielzahl von PAK gibt, wurden verschiedene Listen von wichtigen Verbindungen zusammengestellt. Die Leitverbindung BaP als eine der wichtigsten Verbindungen ist sowohl in der EPA-Liste, die 16 PAK mit Bedeutung für die Umwelt enthält, als auch in der EFSA-Liste, die 16 PAK mit Bedeutung für Lebensmittel enthält sowie in der MAK-Liste, die 19 PAK mit arbeitsmedizinischer Bedeutung enthält, gelistet (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Vergleich verschiedener PAK-Listen sowie der Toxizitäts-Äquivalenz-faktoren (TEF)

Verbindung	CAS-Nr.	US-EPA, 1984	EFSA, 2008	DFG, 2008	DFG-TEF
Acenaphthen	83-32-9	x			
Acenaphthylen	208-96-8	x			
Anthanthren	191-26-4			x	0,1
Anthracen	120-12-7	x			
Benzo[a]anthracen	56-55-3	x	x	x	0,1
Benzo[b]fluoranthen	205-99-2	x	x	x	0,1
Benzo[j]fluoranthen	205-82-3		x	x	0,1
Benzo[k]fluoranthen	207-08-9	x	x	x	0,1
Benzo[c]fluoren	205-12-9		x		
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen	239-35-0			x	0,01
Benzo[ghi]perylen	191-24-2	x	x		
Benzo[a]pyren	50-32-8	x	x	x	<b>1</b>
Chrysen	218-01-9	x	x	x	0,01
Cyclopenta[cd]pyren	27208-37-3		x	x	0,1
Dibenzo[a,h]anthracen	53-70-3	x	x	x	1
Dibenzo[a,l]pyren	191-30-0		x	x	10
Dibenzo[a,e]pyren	192-65-4		x	x	1
Dibenzo[a,h]pyren	189-64-0		x	x	10
Dibenzo[a,l]pyren	189-55-9		x	x	10
Fluoranthen	206-44-0	x			
Fluoren	86-73-7	x			
Indeno[1,2,3-cd]pyren	193-39-5	x	x	x	0,1
Naphthalin	91-20-3	x		x	0,001
Phenanthren	85-01-8	x		x	0,001
Pyren	129-00-0	x		x	0,001
1-Methylpyren	2381-21-7			x	0,1
5-Methylchrysen	205-12-9		x		

Die einzelnen PAK haben ein prinzipiell vergleichbares krebserzeugendes Potential, weisen jedoch unterschiedliche kanzerogene Wirkungsstärken (Potenz) auf. In einer aktuellen Analyse wurde versucht, die PAK hinsichtlich ihrer kanzerogenen Wirkungsstärke in Bezug auf die Leitverbindung BaP zu vergleichen. BaP wurde zunächst ein TEF von 1 zugewiesen. Viele Substanzen zeigen eine wesentlich schwächere Wirkung als BaP und erhalten daher einen kleineren TEF. Dies ist z.B. bei Naphthalin, Pyren oder Phenanthren der Fall, denen ein Faktor von 0,001 zugewiesen wurde. Dieser TEF bedeutet, dass diesen Substanzen nur ein tausendstel der BaP-Wirkungsstärke in Bezug auf die krebserzeugende Wirkung zugeschrieben wird. Im Gegensatz dazu gibt es allerdings auch Substanzen, die wesentlich stärker krebsauslösend wirken als BaP. So werden Dibenzo[a,l]pyren sowie einige weitere Dibenzopyrene mit einem TEF von 10 versehen, da ihre kanzerogene Wirkungsstärke wesentlich höher ist als die des BaP (vgl. Tabelle 1) (DFG 2008).

Es ist derzeit noch nicht abschließend geklärt, ob sich die kanzerogenen Wirkungsstärken einzelner PAK wirklich zu einer Gesamtpotenz addieren oder ob synergistische Effekte zu einer überadditiven Wirkung führen können (DFG 2008).

### 3.1.3 Exposition

Die DGPT hat für BaP die orale und die inhalative tägliche Aufnahme über verschiedene Quellen für Erwachsene abgeschätzt. So werden über die Nahrung (Fette, Öle, Gegrilltes u.ä.) ca. 200 – 500 ng BaP pro Tag aufgenommen. Die tägliche inhalative Aufnahme liegt mit Werten bis zu 450 ng BaP über die Innenraumluft und bis zu 100 ng über die Außenluft in vergleichbarer Größenordnung. Tabakraucher sind zusätzlich exponiert. Mit dem Rauchen von 20 Zigaretten am Tag ist eine zusätzliche Aufnahme von bis zu 400 ng BaP verbunden (DGPT 2000). Bei Kindern ist, bezogen auf das Körpergewicht, sowohl die alimentäre als auch die inhalative Schadstoff-Aufnahme höher als bei Erwachsenen, was zu höheren internen Dosen führt.

Auch die dermale Exposition darf nicht unterschätzt werden, da die PAK sehr gut durch die Haut penetrieren. Die Hautresorption von PAK beim Menschen ist gut dokumentiert. So zeigen arbeitsmedizinische Untersuchungen, dass Kreosot (Teeröl)-exponierte Arbeiter die zu den PAK gehörende Verbindung Pyren wesentlich stärker dermal als inhalativ aufnehmen (Elovaara et al. 1995). Bei Freiwilligen wurde untersucht, ob Pyren und BaP aus einer Steinkohlenteersalbe durch die Haut penetrieren und deren Metaboliten im Urin ausgeschieden werden. Es zeigte sich, dass nach Behandlung die Ausscheidung der Hydroxymetaboliten von Pyren und BaP sehr stark anstieg. Sieben Tage nach Ende der Behandlung lagen die Ausscheidungen im Urin wieder bei den Werten, die vor der Behandlung gemessen wurden (Godschalk et al. 1998). Der dermale Kontakt mit PAK-haltigem Spielzeug könnte daher einen relevanten Beitrag zur Exposition von Kindern gegenüber diesen genotoxischen Kanzerogenen darstellen.

Um praxisrelevante Daten zu gewinnen, hat das BfR eine Reihe von Analyseergebnissen zu PAK-Gehalten in unterschiedlichen Spielzeugen ausgewertet, die von einem Handelsunternehmen zur Verfügung gestellt wurden. Die Auswertung ergab, dass in ca. 70% der 104 untersuchten Spielzeugproben keine PAK nachweisbar waren oder der PAK-Gehalt kleiner 1 mg/kg war, während 19% Belastungen zwischen 1 und 10 mg/kg aufwiesen und 7% stärker (zwischen 10 und 100 mg/kg) belastet waren. Zudem wurden in 3% der Proben Spitzenwerte zwischen 100 und 1000 mg/kg PAK gefunden. Jüngste Untersuchungsergebnisse an 40 Spielzeugen berichten in 39 Proben PAK-Gehalte < 0,2 mg/kg (BfR 2009a). Diese Daten zeigen, dass es durchaus möglich ist, nach dem aktuellen Stand der Technik Materialien aus Gummi bzw. Weichkunststoff herzustellen, die entweder gering mit PAK belastet sind oder in denen keine PAK nachweisbar sind.

Kritisch anzumerken ist jedoch, dass die vorhandenen Daten sich nur auf die Analyse der 16 PAK der EPA-Liste beschränken (siehe Tabelle 1), die basierend auf umweltanalytischen Gesichtspunkten zusammengestellt wurde. Somit liegen keine Daten zu höhermolekularen PAK vor, wie z.B. den verschiedenen Dibenzopyren-Isomeren, denen aufgrund ihrer besonders hohen kanzerogenen Potenz ein TEF von 10 zugewiesen wurde und diese daher gesundheitlich noch kritischer zu bewerten sind als die Leitverbindung BaP.

In nachfolgender Tabelle ist für die Leitverbindung BaP an einigen Beispielen eine „worst-case“-Expositionsabschätzung der dermalen Aufnahme dargestellt. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde bei der Berechnung ein Expositionsszenario zugrunde gelegt, das von einem 10 kg schweren Kind und einer einstündigen Kontaktzeit mit einem 200 g schweren PAK-haltigen Gegenstand (z.B. 2 Fahrradgriffe) ausgeht (BfR 2009). Allerdings fehlen bisher zuverlässige Methoden zur Bestimmung der Migrationsraten für PAK unter realitätsnahen Bedingungen, die die Rolle des Hautfettes angemessen berücksichtigen. Aufgrund von orientierenden Daten des TÜV zur Migration von PAK aus einem Werk-

zugriff auf einen mit Schweißsimulanz behandelten Latexhandschuh geht das BfR im Rahmen einer vorläufigen „worst-case“-Schätzung von einer Migration von 1% aus (BfR 2009).

Für die Abschätzung der internen Exposition sind darüber hinaus Daten zur Hautpenetration der PAK notwendig. Je nach Spezies, Individuum, Untersuchungsart und Matrix variieren diese beträchtlich. Valide Studien zur Penetration der PAK durch die menschliche Haut, insbesondere der Hände, sind bisher nicht verfügbar. In der Literatur werden Resorptionsfaktoren zwischen 3 bis 43% berichtet (Gestis-Stoffdatenbank). Nach Diskussion in der ad hoc Arbeitsgruppe PAK der vorläufigen Kunststoffkommission hält das BfR die Verwendung eines Resorptionsfaktors von 22% für gerechtfertigt, der in den nachfolgenden Expositionsschätzungen zugrunde gelegt wird (BfR 2006).

**Tabelle 2: Erreichbare BaP-Aufnahme und Dosis für ein 10 kg schweres Kind bei Anwendung der Konzentrationsgrenzen für verbrauchernahe Produkte auf Spielzeug**

Grenzwert	BaP-Konzentrationsgrenze [mg/kg]	BaP-Aufnahme [ng/Person]	BaP-Dosis [ng/kg KG]	Faktor
Spielzeugrichtlinie RL 2009/48/EG	100	44.000 <sup>1</sup>	4.400	1
GS-Gütezeichen	1 <sup>2</sup>	440 <sup>1</sup>	44	1:100
Kfz-Reifen VO (EG) 552/2009	0,1 <sup>3,4</sup>	44 <sup>1</sup>	4,4	1:1000
Lebensmittelkontaktmaterial RL 2007/19/EG	0,00625 <sup>3</sup>	2,75 <sup>1</sup>	0,275	1:16.000
TTC-Konzept		150 <sup>5</sup>	15	1:300

<sup>1</sup> Annahmen: 1% Migration, 22% Penetration Haut, 1 Stunde Kontaktzeit, 200 g Material im Hautkontakt

<sup>2</sup> Für diese Abschätzung wird der maximale Gehalt an BaP zu Grunde gelegt, der für die Vergabe des GS-Zeichens in verbrauchernahen Produkten mit vorhersehbarem Hautkontakt von mehr als 30 Sekunden vorhanden sein darf.; ZLS 2008

<sup>3</sup> Für diese Abschätzungen wurde angenommen, dass der jeweilige Grenzwert für Spielzeug gelten würden

<sup>4</sup> Weichmacheröle für die Herstellung von Kfz-Reifen dürfen maximal 1 mg BaP/kg enthalten. Bei Annahme von 10% Weichmacheröl im Fertigprodukt resultiert hieraus ein maximaler BaP-Gehalt von 0,1 mg/kg.

<sup>5</sup> die nach dem TTC-Konzept für hochpotente mutagene/karzinogene Stoffe, wie BaP, zugeordnete Unbedenklichkeitsschwelle für den Menschen auf der Basis eines gesellschaftlich akzeptierten Lebenszeit-Krebsrisikos von 1 zu einer Million (Munro 1990, Munro et al. 1996, 2008).

Aufgrund der Orientierung der neuen Spielzeugrichtlinie am Chemikalienrecht darf die Leitverbindung BaP bis zu einer Konzentration von 100 mg/kg im Spielzeug vorhanden sein (entsprechend Anhang VI der VO 1272/2008 ist der spezifische Konzentrationsgrenzwert für BaP, CAS 50-32-8,  $\geq 0,01\%$ ). Legt man diese Konzentrationsgrenze für BaP in Spielzeug zugrunde, so könnten Kinder bei einstündigem Hautkontakt/Spielen ein Vielfaches dessen an krebserzeugendem BaP dermal aufnehmen, was im Rauch von 40 Zigaretten am Tag enthalten ist. An diesem Grenzwert orientierte BaP-Gehalte würden zu einer BaP-Dosis führen, die um das 100-fache höher ist als die BaP-Dosis, die aufgrund der maximal zulässigen Konzentration von 1 mg BaP/kg in mit dem GS-Gütezeichen ausgestattetem Spielzeug erreicht würde. Für die Produktion von Autoreifen dürfen nur Weichmacheröle eingesetzt werden, deren BaP-Gehalte unter 1 mg/kg liegt. Geht man von der Verwendung von 10% Weichmacheröl bei der Herstellung von Autoreifen aus, so resultiert hieraus im Fertigprodukt ein BaP-Gehalt von 0,1 mg/kg. Würde man diesen BaP-Gehalt auf Spielzeug übertragen,

wäre die beim Spielen dermal aufgenommene BaP-Dosis um den Faktor 1000 niedriger als nach der Spielzeugrichtlinie zulässig. Die Regelungen für Lebensmittelkontaktmaterialien sind noch strenger. Sie sehen für die Verwendung von Ruß als Additiv eine maximal zulässige Konzentration von bis zu 6,25 µg BaP/kg Kunststoffmaterial vor. Dies würde bei Übertragung dieses Grenzwertes auf Spielzeug zu einer um den Faktor 16.000 geringeren BaP-Dosis im Vergleich zu Spielzeug mit erlaubten BaP-Gehalten gemäß Spielzeugrichtlinie (100 mg/kg) führen. Die Anwendung der Regelungen für Lebensmittelkontaktmaterialien auf Spielzeug würde daher das höchste Schutzniveau darstellen.

Ergänzend wurde in der Tabelle ein Vergleich mit der nach dem TTC-Konzept zugeordneten Dosis für BaP angeführt. Das TTC-Konzept sieht vor, zu einem Stoff eine Unbedenklichkeitsschwelle für den Menschen anzugeben, ohne dass dieser Stoff selbst in einem Langzeittest an Tieren getestet wurde (Munro 1990, Munro et al. 1996, 2008). Die Basis hierzu bilden eine Auswertung der Cancer Potency-Datenbank und ein in einigen Ländern gesellschaftlich akzeptiertes Lebenszeit-Krebsrisiko von 1 zu einer Million. In dem Konzept wird hochpotenten mutagenen/kanzerogenen Stoffen wie BaP ein besonders niedriger TTC von 0,15 µg/Tag/Person zugeordnet. Die danach akzeptierbare tägliche Gesamtaufnahme von BaP über alle Quellen wäre um den Faktor 300 kleiner als die derzeit allein über Spielzeug maximal zulässige Aufnahmemenge.

Insgesamt kann die zusätzliche Exposition gegenüber BaP aus Spielzeug unter ungünstigen Bedingungen also deutlich höher sein als die Menge, die ein Erwachsener täglich mit der Nahrung oder als Raucher aufnimmt.

#### 3.1.4 Risikocharakterisierung

Erwachsene nehmen nach Angaben der DGPT über die Nahrung bis zu 500 ng BaP auf (DGPT 2000). Diese ubiquitäre Belastung über die Nahrung kann nicht als irrelevant eingestuft werden. Große epidemiologische Analysen der Krebsursachen für den Menschen weisen den ernährungsbedingten Tumorerkrankungen einen Anteil von ca. 30% zu. Die Ursachen hierfür sind vielfältig, aber auch die Aufnahme von BaP bzw. PAK über die Nahrung könnte zu diesem Ergebnis beitragen.

Kinder können zusätzlich erheblich über den dermalen Kontakt mit PAK-haltigem Spielzeug exponiert sein. Geht man von dem nach der Spielzeugrichtlinie maximal zulässigen BaP-Gehalt in Spielzeug aus, kann diese dermale Aufnahme deutlich höher sein als die Menge, die ein Erwachsener täglich mit der Nahrung oder als Raucher aufnimmt. Dies ist auch vor dem Hintergrund der steigenden Tumorinzidenzen bei Kindern nicht tolerierbar.

Die Expositionsschätzungen sind aufgrund bisher fehlender valider Daten sowohl zur Migration von PAK unter realitätsnahen Bedingungen als auch zur Penetration durch die menschliche Haut mit Unsicherheiten behaftet. Trotzdem machen die Expositionsschätzungen deutlich, dass die in der neuen Spielzeugrichtlinie festgelegten Regelungen zu den CMR-Stoffen nicht geeignet sind, spielende Kinder im Hinblick auf die gesundheitliche Unbedenklichkeit ausreichend zu schützen. Dies wird auch bei direktem Vergleich mit den Werten des TTC-Konzeptes deutlich. Nach diesem Konzept ergibt sich für das hochpotente mutagene und kanzerogene BaP eine gesundheitlich unbedenkliche Aufnahmedosis von 15 ng/kg KG und Tag. Dieser Wert umfasst die Gesamtaufnahme über alle Quellen und schließt ein gesellschaftlich akzeptiertes Lebenszeit-Krebsrisiko von 1 zu einer Million ein. Allein die nach der Spielzeugrichtlinie zulässige dermale BaP-Aufnahme überschreitet diese vermutete Unbedenklichkeitsschwelle um den Faktor 300. Auch wenn ein Kind nicht täglich mit PAK-haltigem Spielzeug spielt, ist zu vermuten, dass unter diesen Bedingungen das in einigen Ländern

gesellschaftlich akzeptierte Lebenszeit-Krebsrisiko nicht mehr eingehalten werden kann, sondern eine höhere Krebsrate wahrscheinlich wird. Die Exposition von Kindern gegenüber PAK muss also minimiert werden

In der Spielzeugrichtlinie wird gefordert, dass Spielzeug die menschliche Gesundheit im Fall der Exposition gegenüber den chemischen Stoffen und Gemischen, aus denen es besteht, nicht schädigen darf. Das Beispiel der maximal zulässigen BaP-Exposition über Spielzeug und dessen Vergleich mit dem TTC-Wert machen deutlich, dass eine gesundheitliche Schädigung nicht ausgeschlossen werden kann. Das höchste Schutzniveau für Kinder wird erreicht, wenn die für CMR-Stoffe in Lebensmittelkontaktmaterialien getroffenen Regelungen Anwendung finden.

Die bisherigen Betrachtungen beruhen auf Daten zu den 16 EPA-PAK und BaP; die wesentlich stärker kanzerogenen PAK, die Dibenzopyren-Isomeren, werden in der bisher angewandten Analysenmethode nicht erfasst. Es ist davon auszugehen, dass auch diese Kongeneren in PAK-haltigem Spielzeug in gewissen Anteilen vorhanden sind und zu einer Exposition der Kinder führen. Daher könnte diese Bewertung das kanzerogene Risiko der PAK-Exposition über Spielzeug auch unterschätzen.

### 3.2 Weitere Aspekte

Die Spielzeugrichtlinie fordert, dass Spielzeug die menschliche Gesundheit im Fall der Exposition gegenüber den chemischen Inhaltsstoffen, nicht schädigen darf. Zur Festlegung von Sicherheitsanforderungen zur Verwendung von CMR-Stoffen im Spielzeug erfolgt der Bezug auf Regelungen des Chemikalienrechts der Europäischen Union zu Gefahrstoffen. So werden CMR-Stoffe in Spielzeug dann zulässig, wenn deren Konzentration die im Chemikalienrecht festgelegten Konzentrationsgrenzen nicht überschreitet. Im Folgenden wird daher die Frage diskutiert, ob diese Regelungen aufgrund ihrer ursprünglichen Ableitung und Zweckbestimmung für solche gesundheitsbezogenen Sicherheitsanforderungen an Spielzeug geeignet sind.

Die Regelungen zur Einstufung und Kennzeichnung von Stoffen (Chemikalien in reiner Form) sind in der Richtlinie 67/548/EWG, die von Zubereitungen (Stoffgemischen) in der Richtlinie 1999/45/EG festgelegt. Die Kriterien zur Einstufung der Gefahren und ihre Konzentrationsgrenzen wurden mit einigen Änderungen in die sog. CLP-Verordnung (EG) 1272/2008, die beide Richtlinien ablösen wird, übernommen. Die Kriterien und Werte gelten damit insbesondere für Chemikalien, Biozide, Pestizide und ihre Gemische und ähnliche Produkte wie Waschmittel oder Farben aller Art.

Für eine Reihe von CMR-Stoffen sind derzeit in der Richtlinie 67/548/EWG spezifische Grenzwerte für einzelne Konzentrationen in Zubereitungen festgelegt. In Ermangelung von Grenzwerten sind in der Richtlinie 1999/45/EG für Zubereitungen, die CMR-Stoffe enthalten, allgemeine Konzentrationsgrenzen festgelegt. Bei Überschreitung dieser Konzentrationsgrenzen ist die Zubereitung entsprechend zu kennzeichnen. Ähnliches gilt für die neue CLP-Verordnung (EG) 1272/2008. Die Einstufungs- und Kennzeichnungsregeln der europäischen CLP-Verordnung beziehen sich auf Stoffe und deren Mischungen sowie auf Erzeugnisse mit pyrotechnischem Inhalt (Sprengstoffe, Feuerwerk, etc.), jedoch nicht auf Bedarfsgegenstände, wie Spielzeug oder andere Erzeugnisse für den Verbraucher.

Während die Definition der gefährlichen Eigenschaften mit ihren Kriterien zur Einstufung in vielen Fällen toxikologisch abgeleitet wurde, trifft dies für die Konzentrationsgrenzen zu CMR-Stoffen in Zubereitungen/Gemischen nicht zu. Bei diesen Konzentrationsgrenzen han-



delt es sich um eine politische Festlegung in den frühen 1980er Jahren, die sich an dem damals praktisch und technologisch Machbaren orientierte.

Wissenschaftliche Diskussionen hinsichtlich der gesundheitlichen Relevanz dieser Konzentrationswerte stellten dagegen keine entscheidende Grundlage für deren Ableitung dar. Ursprünglich wurden die Konzentrationsgrenzwerte, ab denen Gemische, die CMR-Stoffe enthalten, als kanzerogen, mutagen oder reproduktionstoxisch zu kennzeichnen sind, für Regelungen zur Kennzeichnung von Verpackungen festgelegt. Hierbei stand anfänglich der Arbeitsschutz im Vordergrund. Es galt noch im Rahmen der Begründung zur Richtlinie 90/394/EWG (Richtlinie zum Arbeitsschutz), also im Jahr 1990, dass „beim gegenwärtigen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis ein Niveau, unter dem eine Gefährdung der Gesundheit nicht mehr gegeben ist, nicht festgelegt werden (kann); jedoch wird durch eine Verringerung der Exposition gegenüber Karzinogenen diese Gefährdung vermindert.“

Eine Anwendung der Konzentrationsgrenzwerte des Gefahrstoffrechts auf Erzeugnisse oder gar Spielzeug, mit denen Kinder unmittelbar in Kontakt kommen, kann daher aus toxikologischer Sicht nicht begründet werden. Ihre Anwendung auf Spielzeug zur Regelung gesundheitsbezogener Sicherheitsanforderungen, ist daher nicht akzeptabel.

Da für Kinder besondere Sicherheitsanforderungen hinsichtlich der Exposition gegenüber Chemikalien im Allgemeinen und CMR-Stoffen im Besonderen zu stellen sind, wäre eine an der besonderen Sensitivität von Kindern gegenüber Wirkungen von Chemikalien orientierte Regelung anzustreben, wonach die Verwendung von CMR-Stoffen in diesen Produkten für Kinder verboten und lediglich Restgehalte, die sich am Stand der Technik orientieren, toleriert werden sollten.

### 3.3 Diskussion

Für eine Reihe von PAK kann aufgrund des genotoxischen Wirkmechanismus keine sichere untere Wirkungsschwelle abgeleitet werden. Hier ist aus toxikologischer Sicht ein am technisch Machbaren orientiertes Minimierungsgebot gegenüber CMR-Stoffen zwingend geboten. Die dem BfR vorliegenden Untersuchungsergebnisse belegen, dass es für viele Hersteller technisch machbar ist, Spielzeug mit nicht nachweisbaren Gehalten an PAK zu produzieren. 70% der untersuchten Spielzeuge wiesen PAK-Gehalte unterhalb 1 mg/kg auf. Entsprechende PAK-arme und PAK-freie Weichmacheröle bzw. Ruße stehen am Markt zur Verfügung. Hohe PAK-Expositionen der Kinder über Spielzeug sind also technisch vermeidbar und deshalb nicht akzeptabel.

Das Beispiel der PAK verdeutlicht, dass eine Übertragung der chemikalienrechtlichen Regelungen auf die Verwendung von CMR-Stoffen in Spielzeug weder dem Gebot zur Expositionsminimierung gerecht wird, noch ausreichenden Schutz für die Gesundheit der Kinder bietet.

Generell sind anstelle gehaltsbezogener Regelungen migrationsbezogene Regelungen zur Expositionsminimierung notwendig. Die Regelungen für Lebensmittelkontaktmaterialien, nach denen die Freisetzung der verwendeten CMR-Stoffe nicht nachweisbar sein darf, haben sich für diese Materialien bewährt und sind auch technologisch umsetzbar (RL 2002/72/EG). Sie sind zur Minimierung sowohl der oralen als auch der dermalen Exposition von Kindern gegenüber CMR-Stoffen besser geeignet. Die neue Spielzeugrichtlinie sieht diese Regelungen für Lebensmittelkontaktmaterialien nur für Spielzeug für Kinder unter drei Jahren und für Spielzeug, das bestimmungsgemäß in den Mund genommen wird, vor. Diese Altersbegrenzung berücksichtigt weder, dass kleine Kinder häufig auch das Spielzeug älterer

Geschwister in den Mund nehmen, noch den dermalen Kontakt älterer Kinder mit CMR-belastetem Spielzeug.

### 3.4 Handlungsrahmen/Maßnahmen

In Bezug auf Kinder besteht Handlungsbedarf, deren Exposition gegenüber CMR-Stoffen zu reduzieren.

Wie das Beispiel PAK zeigt, muss neben Maßnahmen zur Reduzierung der Gehalte in Lebensmitteln, insbesondere für die Zielgruppe Kinder die spezifische Expositionsquelle Spielzeug berücksichtigt und in expositionsminimierende Maßnahmen einbezogen werden, da die Aufnahme von CMR-Stoffen beim Spielen zu einer wesentlich höheren Exposition führen kann als die alimentäre.

Für die Analytik und Migration von PAK aus Produkten besteht weiterer Forschungsbedarf, um valide und realitätsnahe Daten zur Expositionsschätzung und gesundheitlichen Bewertung zu erhalten. Toxikologisch relevante Kongenere, wie die Dibenzopyrene, sind hierbei einzubeziehen.

Für die Exposition von Kindern gegenüber den PAK aus Spielzeug muss aufgrund der fehlenden sicheren unteren Wirkungsschwelle für diese genotoxischen Kanzerogene nach Ansicht des BfR das ALARA-Prinzip (as low as reasonably achievable) Anwendung finden. Daher ist aus toxikologischer Sicht ein am technisch Machbaren orientiertes Minimierungsgebot zwingend erforderlich. Gehalte an BaP unter 1 mg/kg und an den 16 EPA-PAK unter 10 mg/kg entsprechen dem Stand der Technik und sollten daher kurzfristig in einem ersten Schritt zur Expositionsminimierung umgesetzt werden. Ein zulässiger Gehalt von bis zu 100 mg/kg BaP könnte dagegen zu einer deutlichen Erhöhung der derzeitigen Exposition über Spielzeug führen.

Generell sollten die Regelungen für CMR-Stoffe in Spielzeug auf die Migration bezogen werden, da nur diese für die Exposition relevant ist. Die Regelungen für CMR-Stoffe in Lebensmittelkontaktmaterialien, wonach die Freisetzung der verwendeten CMR-Stoffe nicht nachweisbar sein darf, sind technologisch umsetzbar und haben sich in der Praxis bewährt. Sie sollten für alle Arten von Spielzeugmaterialien übernommen werden.

## 4 Referenzen

BfR 2006: 1.Sitzung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe PAK der Vorläufigen Kunststoffkommission des BfR, Bericht vom 13. Dezember 2006

[http://www.bfr.bund.de/cm/216/1\\_sitzung\\_der\\_ad\\_hoc\\_arbeitsgruppe\\_pak\\_der\\_vorlaeufigen\\_kunststoff\\_kommission.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/216/1_sitzung_der_ad_hoc_arbeitsgruppe_pak_der_vorlaeufigen_kunststoff_kommission.pdf)

BfR 2009: PAK in verbrauchernahen Produkten müssen so weit wie möglich minimiert werden. Aktualisierte Stellungnahme Nr. 025/2009 vom 08.Juni 2009

[http://www.bfr.bund.de/cm/216/pak\\_in\\_verbrauchernahen\\_produkten\\_muessen\\_so\\_weit\\_wie\\_moeglich\\_minimiert\\_werden.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/216/pak_in_verbrauchernahen_produkten_muessen_so_weit_wie_moeglich_minimiert_werden.pdf)

BfR 2009a: Stellungnahme zu den Untersuchungsergebnissen von PAK in Spielwaren und anderen Bedarfsgegenständen, Bericht an das BMELV vom 10.7.2009, AZ: 7-5262056

DFG 2004: Senatskommission zur Prüfung gesundheitlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte-Liste 2004

DFG 2008: Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten (Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen. 45. Lieferung 2008, Seite 1 – 210

DGPT 2000: Stellungnahme der Sektion Toxikologie der Deutschen Gesellschaft für experimentelle und klinische Pharmakologie und Toxikologie (DGPT) zur möglichen Gesundheitsgefährdung durch erhöhte Konzentrationen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) im Trinkwasser

EFSA 2008: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question No. EFSA-Q-2007-136) Adopted on 9 June 2008. The EFSA Journal 724: 1-114

Elovaara E, Heikkilä P, Pyy L, Mutanen P, Riihimäki V (1995): Significance of dermal and respiratory uptake in creosote workers: exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and urinary excretion of 1-hydroxypyrene. Occup Environ Med. 52: 196 - 203

Gestis-Stoffdatenbank: Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften; [www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank](http://www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank)

Godschalk RW, Ostertag JU, Moonen EJ, Neumann HA, Kleinjans JC, van Schooten FJ (1998): Aromatic DNA adducts in human white blood cells and skin after dermal application of coal tar. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev. 7: 767 – 773

Munro IC, 1990, Safety assessment procedures for indirect food additives: an overview. Report of a workshop. Regul Toxicol Pharmacol 12, 2-12.

Munro IC, Ford RA, Kennepohl E, Sprenger JG, 1996, Correlation of structural class with no-observed-effect levels: a proposal for establishing a threshold of concern. Food Chem Toxicol 34, 829-867

Munro IC, Renwick AG, Danielewska-Nikiel B, 2008, The Threshold of Toxicological Concern (TTC) in risk assessment. Toxicol Lett 180, 151-156

Richtlinie 67/548/EWG des Rates vom 27. Juni 1967 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe

Richtlinie 90/394/EWG des Rates vom 29. Juni 1990 über den Schutz der Arbeitnehmer gegen Gefährdung durch Karzinogene bei der Arbeit

Richtlinie 1999/45/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 31. Mai 1999 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Zubereitungen

Richtlinie 2002/72/EG der Kommission vom 6. August 2002 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen

Richtlinie 2007/19/EG der Kommission vom 30. März 2007 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, und der Richtlinie 85/572/EWG des Rates über die Liste der Simulanzlösemittel für die Migrationsuntersuchungen von Materialien und Gegenständen aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen

Richtlinie 2009/48/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Sicherheit von Spielzeug

RKI 2008: Krebs in Deutschland 2003– 2004. Häufigkeiten und Trends. 6. überarbeitete Auflage. Robert Koch-Institut (Hrsg) und die Gesellschaft der epidemiologischen Krebsregister in Deutschland e. V. (Hrsg). Berlin, 2008

Straif K, Baan R, Grosse Y, Secretan B, El Ghissassi F, Coglianò V; WHO International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group (2005) Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Lancet Oncol.* 6:931-932

Verordnung (EG) 1272/2008 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen

Verordnung (EG) 552/2009 der Kommission vom 22. Juni 2009 zur Änderung der Verordnung (EG) 1907/2006 des Europäischen Parlamentes und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Anhang XVII

ZLS 2008: Prüfung und Bewertung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bei der GS-Zeichen-Zuerkennung; ZEK 01.2-08

[http://www.zls-muenchen.de/de/left/aktuell/pdf/zek\\_01\\_2-8\\_pak\\_verbindlich\\_mindermengen.pdf](http://www.zls-muenchen.de/de/left/aktuell/pdf/zek_01_2-8_pak_verbindlich_mindermengen.pdf)