

Besorgniserregende Cyclosiloxane aus Bedarfsgegenständen; Datenerhebung zur Expositions Betrachtung nun möglich

Dr. Christophe Goldbeck – CVUA-MEL

Back- und Muffinformen aus Silikon erfreuen sich zunehmender Beliebtheit. Bei der Herstellung können allerdings unliebsame Stoffe im Material verbleiben, die ein Risiko für die menschliche Gesundheit darstellen. Am Ende der Fertigung müssen die Gegenstände daher einem Ausheizprozess (Temperung) unterzogen werden, damit die flüchtigen Bestandteile entweichen. Das kostet allerdings Energie, Zeit und somit Geld. Bisher wurde lediglich durch Auswiegen des Materials vor und nach Erhitzen (4h bei 200 °C) überprüft, ob flüchtige Bestandteile abgegeben werden [1]. Bei dieser Prüfung stellte sich in der Vergangenheit heraus, dass sich zahlreiche Artikel auf dem Markt befinden, die unzureichend getempert wurden. Allerdings handelt es sich hierbei um eine sehr unspezifische Methode, mit der keine Aussage zum gesundheitlichen Risiko getroffen werden kann, sodass bei auffälligen Proben bisher lediglich die Nichteinhaltung der guten Herstellungspraxis zu bemängeln war.

Dies ist problematisch, denn Silikon kann z. B. die Cyclosiloxane (D4 „Octamethylcyclotetrasiloxan“, D5 „Decamethylcyclopentasiloxan“ und D6 „Dodecamethylcyclohexasiloxan“) enthalten, die im Sinne der REACH-VO [2] als besonders besorgniserregend (SVHC: Substances of Very High Concern) eingestuft sind und in die Kandidatenliste für die eventuelle Aufnahme in Anhang XIV REACH-VO „Verzeichnis der zulassungspflichtigen Stoffe“ aufgenommen wurden [3]. Es handelt sich um PBT- (persistent, bioakkumulierend, toxisch) und vPvB-Stoffe (sehr persistent, sehr bioakkumulierend). In Tierversuchen (Fischer-344-Ratten) werden negative Auswirkungen dieser Stoffe auf Organe wie die Leber, Lunge und Schilddrüse beschrieben [4, 5, 6].

Darüber hinaus ist D4 als reproduktionstoxischer Stoff der Kategorie 2 eingestuft (Index-Nr. 014-018-00-1 Anhang VI, Teil 3, Tabelle 3 der CLP-VO [7]), was bedeutet, dass die Verbindung vermutlich die Sexualfunktion sowie die Fruchtbarkeit beeinträchtigt und möglicherweise das ungeborene Kind schädigt. Eine abschließende Bewertung ist jedoch aufgrund einer unzureichenden Datenlage derzeit nicht möglich. An dieser Stelle ist vergleichsweise anzumerken, dass gemäß Anhang XVII Nr. 3 REACH-VO bei Dekorationsartikeln (die als weniger kritisch hinsichtlich einer potentiellen Exposition zu sehen sind als Lebensmittelkontaktmaterialien) sowie Spielzeugen und Scherzartikeln die Verwendung von D4 untersagt ist und die daraus hergestellten Erzeugnisse nicht in den Verkehr gebracht werden dürfen.

Für die Cyclosiloxane liegen derzeit auch keine hinreichenden toxikologischen Daten i. S. des NOTE FOR GUIDANCE der European Food Safety Authority (EFSA) [8] oder vergleichbare Bewertungen sowie keine Expositionsabschätzungen vor, bis zu welchen Übergängen auf Lebensmittel die Einhaltung der Lebensmittelsicherheit i. S. v. Artikel 3 (1) VO (EG) Nr. 1935/2004 [9] zu gewährleisten ist. Gemäß dem NOTE FOR GUIDANCE können bei nichtvorhandener Genotoxizität und unzureichender Datenlage allerdings generell Übergänge von maximal 50 µg/kg toleriert werden.

Aufgrund fehlender Methoden zur Bestimmung der Cyclosiloxane konnten bislang jedoch keine Aussagen zur Exposition und den gesundheitlichen Auswirkungen des Verzehrs von derart kontaminierten Lebensmitteln gemacht werden. Daher wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit [10] eine LC-GC-MS/MS Untersuchungsmethode entwickelt, mit der die in Lebensmittelsimulanzien übergehenden Cyclosiloxane identifiziert und quantifiziert werden können.

Ersten Untersuchungen zu Folge wird die maximal tolerable Menge von 50 µg/kg z.T. erheblich überschritten und es konnten nachfolgend aufgeführte maximale Übergänge aus Backformen festgestellt werden. Bei Überschreitung der maximal tolerablen Menge von 50 µg/kg wurden die Proben wegen des unvertretbaren Stoffübergangs als nicht regelkonform mit Artikel 3 (1) VO (EG) Nr. 1935/2004 beurteilt.

Tabelle 15 Übergänge von Cyclosiloxanen und Höhe der Überschreitung von 50 µg/kg

Cyclosiloxan	Ergebnis [µg/kg]	Überschreitung 50 µg/kg
D3 "Hexamethylcyclotrisiloxan"	184	3,6-fach
D4 "Octamethylcyclotetrasiloxan"	8470	69-fach
D5 "Decamethylcyclopentasiloxan"	90900	1800-fach
D6 "Dodecamethylcyclohexasiloxan"	156000	3120-fach
D7 „Tetradecamethylcycloheptasiloxan“	100000	2000-fach

Da nunmehr eine geeignete Methode zur Bestimmung der Übergänge von Cyclosiloxanen in Lebensmittelsimulanzien zur Verfügung steht, ist für das Jahr 2021 eine Schwerpunktaktion zur Untersuchung weiterer Bedarfsgegenstände auf Cyclosiloxane geplant, mit dem Ziel, möglichst viele Daten zu erheben, die in die noch ausstehende Abschätzung der Exposition von Verbrauchern gegenüber Cyclosiloxanen einfließen können. Die Experten des CVUA-MEL hoffen mit diesen Daten einen wesentlichen Beitrag für die sich dann anschließende Festlegung eines toxikologisch begründeten Migrationsgrenzwertes liefern zu können.

Quellen

- [1] Bundesinstitut für Risikobewertung, Empfehlungen zu Materialien für den Lebensmittelkontakt: Empfehlung XV. Silicone
- [2] Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission (ABl. L 396 vom 30.12.2006, S. 1)
- [3] European Chemical Agency (ECHA) Doc: ED/61/2018 (20.06.2018) Inclusion of substances of very high concern in the Candidate List for eventual inclusion in Annex XIV
- [4] Burns-Naas, L. A., Mast, R. W., Klykken, P. C., McCay, J. A., White, K. L., Jr., Mann, P. C., and Naas, D. J. (1998a). Toxicology and humoral immunity assessment of decamethylcyclopentasiloxane (D5) following a 1-month whole body inhalation exposure in Fischer 344 rats. *Toxicol. Sci.* 43, 28-38.
- [5] Burns-Naas, L. A., Mast, R. W., Meeks, R. G., Mann, P. C., and Thevenaz, P. (1998b). Inhalation toxicology of decamethylcyclopentasiloxane (D5) following a 3-month nose-only exposure in Fischer 344 rats. *Toxicol. Sci.* 43, 230-240.
- [6] Burns-Naas, L. A., Meeks, R. G., Kolesar, G. B., Mast, R. W., Elwell, M. R., Hardisty, J. F., and Thevenaz, P. (2002). Inhalation toxicology of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) following a 3-month nose-only exposure in Fischer 344 rats. *Int. J. Toxicol.* 21, 39-53.
- [7] Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (ABl. L 353 vom 31.12.2008, S. 1)
- [8] European Food Safety Authority (EFSA), NOTE FOR GUIDANCE for the preparation of an application for the safety assessment of a substance to be used in plastic food contact materials (EFSA-Q-2006-00327)
- [9] Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Oktober 2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen und zur Aufhebung der Richtlinien 80/590/EWG und 89/109/EWG (ABl. L 338 vom 13.11.2004 S. 4)
- [10] Püth, Tim; Bachelorarbeit. Entwicklung und Etablierung einer Methode zur Bestimmung von cyclischen Siloxanen aus Bedarfsgegenständen; vorgelegt am 11.01.2021