

Verbraucher sollten Plastik-Clogs mit starkem Geruch meiden

Stellungnahme Nr. 047/2008 des BfR vom 5. November 2008

Viele Hersteller bieten heutzutage Plastik-Clogs an, allerdings mit deutlichen Qualitätsunterschieden. Einige Clogs haben einen stechenden, unangenehmen Geruch. Dieser Mangel wird vor allem durch Acetophenon verursacht, einer Substanz, die möglicherweise als Nebenprodukt entsteht und bei der Herstellung minimiert werden könnte. Das Auftreten von Acetophenon und anderen geruchsauffälligen Nebenprodukten zeugt daher von einer geringen Qualität und widerspricht der guten Herstellerpraxis. Einige dieser Stoffe können möglicherweise Hautreizungen, Ekzeme oder allergische Reaktionen hervorrufen.

Vor diesem Hintergrund hat das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) eine Bewertung der gesundheitlichen Risiken vorgenommen, die mit dem Tragen der Plastik-Clogs einhergehen können. Bisher wurden jedoch nur wenige detaillierte Analysen von geruchsauffälligen Plastik-Clogs durchgeführt. Das BfR bezieht sich in seiner Bewertung auf Daten, die von den Überwachungsbehörden und vom Bremer Umweltinstitut zur Verfügung gestellt wurden. Danach wurden in Clogs drei Stoffe in hohen Konzentrationen nachgewiesen: Acetophenon, Phenyl-2-propanol und Octacosan. Acetophenon stellt dabei keine unmittelbare gesundheitliche Gefährdung für den Verbraucher dar. Allerdings wirken mechanische und thermische Reize beim Tragen der Schuhe auf die Haut, die zusammen mit Acetophenon Hautreizungen fördern können. Deutliche Hinweise gibt es darauf, dass 2-Phenyl-2-propanol allergische Reaktionen beim Menschen auslöst. Aufgrund bislang fehlender Daten ist eine vollständige Risikobewertung dieses Stoffes nicht möglich. Nach jetzigem Kenntnisstand ist 2-Phenyl-2-propanol gesundheitlich bedenklich. Mögliche Gefahren durch Octacosan sind derzeit nicht bekannt. Das BfR empfiehlt Verbrauchern, unangenehm riechende Plastik-Clogs wegen des möglichen gesundheitlichen Risikos zu meiden.

1 Gegenstand der Bewertung

In den vergangenen Wochen gab es verstärkt Hinweise auf die Verbreitung von geruchsauffälligen Plastik-Clogs, die einen hohen Gehalt an flüchtigen organischen Stoffen wie Acetophenon, 2-Phenyl-2-propanol (α -Cumylalkohol) oder aliphatischen Alkanen, z.B. Octacosan, aufweisen und die als Freizeitschuhe intensiv und längerfristig mit der Haut in Kontakt kommen können (1). Einige dieser Stoffe gelten als hautreizend, und es besteht der Verdacht, dass diese Inhaltsstoffe Hautirritationen und in einzelnen Fällen auch Ekzeme auslösen können. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) hat deshalb eine Bewertung der gesundheitlichen Risiken vorgenommen, die mit dem Tragen der Plastik-Clogs einhergehen können.

2 Ergebnis

Der stechende Geruch der beanstandeten Plastik-Clogs zeugt von einer geringen Materialqualität und widerspricht der guten Herstellerpraxis.

Acetophenon stellt trotz des unangenehmen Geruches keine unmittelbare gesundheitliche Gefährdung für den Verbraucher dar.

Es gibt jedoch Anhaltspunkte, dass 2-Phenyl-2-propanol, ein Stoff der wie Acetophenon bei der Umsetzung des Polymerisationsinitiators Dicumylperoxid gebildet werden kann, allergische Reaktionen beim Menschen auslösen kann. Daher bestehen Zweifel an der gesundheitlichen Unbedenklichkeit derartiger Produkte nach §4 des Geräte- und Produktsicher-

heitsgesetzes bzw. §30 des Lebens- und Futtermittelgesetzbuches. Weitere Untersuchungen zum allergenen Potenzial von 2-Phenyl-2-propanol sowie systematische Untersuchungen zur möglichen Freisetzung dieser Substanz aus Plastik-Clogs sind aus Sicht des BfR notwendig.

Für Octacosan liegen keine toxikologischen Angaben vor.

3 Begründung

3.1 Risikobewertung

3.1.1 Agenzien

Acetophenon (CAS-Nr. 98-86-2) wird als Rohstoff bei der Herstellung von Kunststoffen verwendet und als Lösungsmittel in der pharmazeutischen und chemischen Industrie eingesetzt. Der Stoff ist in ätherischen Ölen wie z.B. Labdanum enthalten und wird durch einen süßlich bis mandelartigen, leicht stechenden Geruch charakterisiert. In der Kosmetikherstellung dient Acetophenon als Ausgangssubstanz für die Synthese von Aromastoffen. Im technischen Bereich wird es als preisgünstige Aromakomponente in Schmierölen und Seifen genutzt. Acetophenon siedet bei 202 °C und kann daher zum Auflösen von Lacken und Kunststoffharzen bei hohen Temperaturen verwendet werden. Die Flüssigkeit ist nur wenig flüchtig, der Dampfdruck beträgt bei Raumtemperatur 0,4 hPa (2, 3).

In Plastikerzeugnissen kann Acetophenon im Herstellungsprozess als Nebenprodukt aus Dicumylperoxid entstehen. Diese Chemikalie wird zur Vernetzung von Polymerketten aus Kunststoffen wie beispielsweise PVC mit Gummipartikeln verwendet, um bestimmte Eigenschaften dieser Materialien wie Verformbarkeit, Feinstruktur und Elastizität zu beeinflussen. Weitere Nebenprodukte, insbesondere **2-Phenyl-2-propanol** (CAS-Nr. 617-94-7), können ebenfalls bei der Fertigung auftreten und wurden in Plastik-Clogs nachgewiesen.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind eine heterogene Gruppe organischer Verbindungen. **Octacosan** (CAS-Nr. 630-02-4) ist ein gesättigtes Alkan, das aus 28 Kohlenstoffatomen besteht. Der geruchlose Stoff hat einen Schmelzpunkt von 61 °C. In Kunststoffen wird Octacosan als Additiv eingesetzt, es dient u. a. als internes Gleitmittel.

3.1.2 Gefährdungspotenzial

Acetophenon ist in der Gefahrstoffverordnung als gesundheitsschädlich und augenreizend eingestuft. Als akute toxische Effekte wurden bei Erwachsenen nach oraler Aufnahme von 0,45-0,6 g Ermüdung, Bradykardie, hämatologische Effekte mit verminderter Hämoglobinbildung und Miktionsbeschwerden beschrieben. Nach Absetzen der Substanz waren die Effekte reversibel (3). Bei einer hohen Dosierung traten in Tierexperimenten auch Leberdystrophie und Schädigungen des Herz-Kreislaufsystems auf (3-5). LD₅₀-Werte für die orale Toxizität liegen bei 900-2080 mg/kg KG für Ratten und bei 200-740 mg/kg KG für Mäuse. Bei einer inhalativen Aufnahme kam es bei Probanden zu Reizungen des Bronchialsystems, Kopfschmerzen und Benommenheit. Raumluftkonzentrationen von 80 ppm führten nach 1 h zu starken Vergiftungserscheinungen beim Menschen (3). Augenreizung und reversible Schädigungen der Kornea wurden in Tierexperimenten und in Humanstudien beobachtet (3, 5).

Vom European Chemical Bureau (ECB) wurde ein Arbeitsplatzgrenzwert (TLV) von 10 ppm bzw. 49 mg/m³ für maximal 8 Stunden angegeben (3). Für die orale Aufnahme wurde 1967

von Hagan et al. (6) ein No-Observed-Adverse-Effect-Level (NOAEL)¹ von 423 mg/kg KG/Tag in Ratten bestimmt. Die U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) legte unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors 0,1 mg/kg KG/ Tag als orale Referenzdosis (RfD) fest (7). Diese Dosis beschreibt die lebenslang tolerierbare tägliche Aufnahmemenge. In Kaninchen und Meerschweinchen kam es bei dermalen Applikation zu leichten bis mittelschweren Hautreizungen (3, 5). In Einzelfällen wurden Ekzembildungen beschrieben (5). Die Datenlage zu dermalen Effekten im Tierversuch ist jedoch lückenhaft, da die älteren Originalstudien nicht vorliegen und keine Applikationskonzentrationen angegeben sind. In einer Humanstudie kam es bei Patchtests mit 2 %igem Acetophenon zu keiner Sensibilisierung der Haut (3). Acetophenon ist nicht in der Gefahrstoffverordnung als hautreizend aufgeführt. Reproduktionstoxische und krebserregende Effekte wurden nicht festgestellt. Im Amestest ergaben sich keine Hinweise auf mutagene Eigenschaften (3, 5).

Über das Gefährdungspotenzial von **2-Phenyl-2-propanol** ist wenig bekannt. Als orale LD₅₀ Dosen werden 1950 mg/kg KG bei Mäusen, bzw. 2250 mg/kg KG bei angegeben (8). Ein NOAEL Wert wurde bisher nicht festgelegt. Die Substanz wirkt reizend auf Augen und Haut und kann bei Meerschweinchen eine Dermatitis auslösen (8). Bei Untersuchungen am Menschen kam es nach anfänglich leichten Hautirritationen und wiederholten Expositionen bei etwa 20 % der Probanden zu deutlichen allergischen Reaktionen innerhalb von 3 Wochen (8).

Das C-28 Alkan, **Octacosan** wurde ebenfalls in hohen Konzentrationen in Plastik-Clogs gefunden. Zur Toxizität des Stoffes gibt es keine Angaben.

3.1.3 Exposition

Systematische Analysen zu geruchsauffälligen Bestandteilen von Plastik-Clogs wurden noch nicht durchgeführt. Nach Messungen, die dem BfR zur Verfügung gestellt oder in den Medien veröffentlicht wurden, beträgt der **Acetophenon**-Gehalt für einzelne Produkte 200-2350 mg/kg. Das am stärksten belastete Produkt enthielt 260 mg Acetophenon pro Schuh und wird bei der vorgenommenen Risikobewertung als ‚worst case‘ betrachtet.

Bei einer angenommen vollständigen Freisetzung des Stoffes aus einem Schuhpaar würde sich in einem 10 m³ großen, unbelüfteten Raum eine Raumluftkonzentration von 52 mg/m³ ergeben. Damit wäre der vom ECB angegebene Grenzwert ohne Berücksichtigung des Luftwechsels leicht überschritten. Messungen zu Ausdünstungen von belasteten Plastik-Clogs an der Luft liegen nicht vor. Bei Annahme einer kontinuierlichen Freisetzung von Acetophenon über mehrere Tage ist eine Überschreitung des TVL-Wertes in Privathaushalten sehr unwahrscheinlich. Eine Gefährdung des Verbrauchers durch die inhalative Aufnahme von Acetophenon aus Plastik-Clogs kann deshalb ausgeschlossen werden und wäre nur bei intensiver Lagerhaltung, beispielsweise im Handel oder beim Hersteller, denkbar.

Zur Abschätzung der dermalen Exposition wurden dem BfR von den Überwachungsbehörden experimentelle Daten zur Migration von Acetophenon aus Plastik-Clogs zur Verfügung gestellt. Für das am stärksten belastete Produkt betrug die Migrationsrate 10,3 µg/cm² Oberfläche (1 mg/dm²) in Wasser bei 20 °C pro Stunde. Dieser Wert könnte u.U. durch thermische und mechanische Belastungen an den Kontaktstellen höher liegen. Messwerte zur Hautresorption liegen nicht vor. Da es sich jedoch um ein organisches Lösungsmittel handelt, muss von einer quantitativ bedeutsamen systemischen Aufnahme ausgegangen werden. Die Fläche der Füße bei Erwachsenen beträgt etwa 11 dm² (9). Bei der Expositionsab-

¹ Höchste geprüfte Dosis ohne beobachtete nachteilige Wirkung

schätzung wird davon ausgegangen, dass sich zwei Drittel der unbekleideten Fußfläche (bei einem Erwachsenen etwa 7 dm²) in engem Kontakt mit dem Schuhmaterial befinden. Zur Einschätzung der dermalen Exposition wird auch die Referenzdosis der U.S. EPA zugrunde gelegt (10). Unter Annahme einer 100 %igen Hautresorption ergibt sich demnach eine stündliche Aufnahme von bis zu 7 mg, die schon nach einer Stunde zu einer Überschreitung der RfD (6 mg für eine 60 kg schwere Person) führen würde. Für ein 10 jähriges Kind mit einer Fußfläche von etwa 7 dm² ergibt sich unter den gleichen Annahmen eine stündliche Aufnahme von etwa 4,6 mg. Auch in diesem Fall würde eine vergleichbare Überschreitung (3 mg für ein 30 kg schweres Kind) auftreten. Plastik-Clogs werden als Freizeitschuhe oft über mehrere Stunden getragen, so dass es unter der ‚worst case‘ Annahme zu deutlichen Überschreitungen der Referenzdosis kommen kann.

Zur Exposition des Verbrauchers gegenüber **2-Phenyl-2-propanol** gibt es keine gesicherten Kenntnisse. Die Konzentrationen von 2-Phenyl-2-propanol in Plastik-Clogs liegen bei bis zu 540 mg/kg (1). Entsprechend den Angaben der Untersuchungsbehörde und dem Bericht des Bremer Umweltinstituts (1) kommt die Substanz in ähnlich hohen Mengen wie Acetophenon im Schuhmaterial vor. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass Verbraucher durch stark belastete Produkte gegenüber 2-Phenyl-2-propanol ähnlich hoch belastet sein könnten wie gegenüber Acetophenon.

3.2 Diskussion

Unter ungünstigen Bedingungen kann die RfD der U.S. EPA für **Acetophenon** durch das Tragen von Plastik-Clogs überschritten werden. Im direkten Bezug auf den NOAEL von 423 mg/kg KG zeichnet sich jedoch ein differenzierteres Bild ab. Bei der oben diskutierten ‚worst case‘ Abschätzung würde ein Kind durch das Tragen belasteter Schuhe für 6 Stunden bis zu 27,6 mg Acetophenon aufnehmen. Hieraus ergibt sich ein Sicherheitsfaktor (Margin of Safety) von 450. Für einen Erwachsenen beträgt der Margin of Safety sogar 600. Bei der Festlegung der RfD für Acetophenon verwendete die U.S. EPA statt des üblichen Korrekturfaktors von 100 einen wesentlich höheren Wert, um bestehende Unsicherheiten zu berücksichtigen. Die dadurch abgeleitete Referenzdosis von 0,1 mg/kg KG/ Tag bezieht sich auf eine lebenslang tolerierbare Exposition. Eine zeitweilige Überschreitung, die durch das Tragen von Plastik-Clogs möglich ist, stellt nach Auffassung des BfR keine gesundheitliche Gefährdung dar. Aufgrund des begrenzten Gesamtgehaltes von Acetophenon in den Schuhen ist zudem eine Ausschöpfung der RfD nur über wenige Tage möglich. Acetophenon kann möglicherweise leichte Hautreizungen verursachen, allergische Effekte traten in einer Humanstudie nicht auf (3). Es ist jedoch nicht bekannt, ob die mechanischen und thermischen Reize, die beim Tragen der Schuhe auf die Haut wirken, u.U. auch zusammen mit Acetophenon eine Ekzembildung fördern können.

Für **2-Phenyl-2-propanol** bestehen dagegen Anhaltspunkte, dass dieser Stoff beim Menschen Allergien auslösen kann und aus diesem Grund möglicherweise eine gesundheitliche Gefährdung darstellt. Wegen der eingeschränkten Datenlage ist eine vollständige Risikobewertung von 2-Phenyl-2-propanol nicht möglich. Es fehlen Daten zur Migration von 2-Phenyl-2-propanol aus Plastik-Clogs. Die sensibilisierenden Effekte von 2-Phenyl-2-propanol wurden in der einzigen Humanstudie belegt, die dem BfR zu dieser Fragestellung bekannt ist. Eine Schwellendosis, die eine Sensibilisierung bzw. allergische Reaktionen auslösen kann, wurde weder beim Menschen noch in tierexperimentellen Untersuchungen wie beispielsweise dem Local Lymph Node Assay (LLNA) bestimmt. Bezüglich 2-Phenyl-2-propanol besteht ein erheblicher Untersuchungs- und Klärungsbedarf.

Verbraucher sollten geruchlich stark auffällige Produkte meiden. Das Auftreten von 2-Phenyl-2-propanol in Plastik-Clogs ist nach derzeitigem Kenntnisstand gesundheitlich nicht unbedenklich. Gesundheitliche Gefahren durch **Octacosan** sind nicht bekannt. Eine Einzelbestimmung ausgewählter aliphatischer Kohlenwasserstoffe in Plastik-Clogs ist jedoch erforderlich, da von einigen Vertretern dieser Stoffgruppe, wie z.B. n-Hexan, ein Gefahrenpotenzial ausgeht. Das Vorhandensein anderer problematischer Inhaltsstoffe kann nicht ausgeschlossen werden. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden nur einige Produkte stichprobenartig analysiert. Aus Sicht des BfR ist eine weitergehende Untersuchung von geruchsauffälligen Clogs durch die Überwachungsbehörden sinnvoll, insbesondere zur Freisetzung von 2-Phenyl-2-propanol. Weiterer Untersuchungsbedarf besteht im Hinblick auf das sensibilisierende Potenzial dieser Substanz.

4 Referenzen

1. Bericht des Bremer Umweltinstitutes über die Untersuchung der Proben „Kunststoff-Clogs“ vom 19.08.08. Siehe auch NDR- Fernsehen: (http://www3.ndr.de/ndrtv_pages_std/0,3147,OID4942672,00.html).
2. Chemikalienlexikon (<http://www.chemikalienlexikon.de/cheminfo/0572-lex.htm>)
3. European Chemical Bureau, IUCLID Dataset substance ID: 98-86-2
4. U.S. Environmental Protection Agency. Health and Environmental Effects Document for Acetophenone. ECAO-CIN-G001. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, 1987.
5. Hazardous Substances Data Bank (HSDB) Nr. 969, 2003. Department of Health and Human Services. National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>)
6. Hagan et al., 1967. Food flavouring and compounds of related structure. II. Subacute and chronic toxicity. Food Cosmet. Toxicol. 5: 141-157.
7. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Acetophenone. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, D.C. 1999
8. Hazardous Substances Data Bank (HSDB) Nr. 5718, 2002. Department of Health and Human Services. National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. (<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>)
9. EPA/600/8-89/043. Exposure Factors Handbook.
10. Tonning et al., Survey, emission and health assessment of chemical substances in baby products. Survey of Chemical Substances in Consumer Products, No. 90 2008. Danish Ministry of the Environment, Danish Technological Institute.