

Gesundheitsrelevante Aspekte von Getränkeverpackungen

Studie im Auftrag der Arbeiterkammer Wien



185



Wien, 2011
ISBN 978-3-7062-0115-5

Informationen zur Umweltpolitik
Nr 185

Gesundheitsrelevante Aspekte von Getränkeverpackungen

Studie im Auftrag der Arbeiterkammer Wien



AutorInnen: Mag Elmar Schwarzmüller
DI (FH) Harald Brugger

Lektorat und
unterstützende Recherche: Mag Katharina Foglar-Deinhardstein
„die Umweltberatung“ Wien
1100 Wien, Buchengasse 77
service@umweltberatung.at

Layout: Christine Schwed (AK-Wien)

Zu beziehen bei: Kammer für Arbeiter und Angestellte für Wien
Abteilung Umwelt und Verkehr
1040 Wien, Prinz Eugen-Straße 20-22
Tel: +43 / 1 / 501 65/2698
Fax: +43 / 1 / 501 65/2105
christine.schwed@akwien.at

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

© 2011, by Bundeskammer für Arbeiter und Angestellte, 1041 Wien, Prinz-Eugen-Straße 20-22

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist bei Der Deutschen Bibliothek erhältlich

Medieninhaber, Herausgeber, Vervielfältiger: Bundeskammer für Arbeiter und Angestellte, Prinz-Eugen-Straße 20-22, 1041 Wien. Die in den "Informationen zur Umweltpolitik" veröffentlichten Artikel geben nicht notwendigerweise die Meinung der Bundeskammer für Arbeiter und Angestellte wieder.

Vorwort

Lebensmittelverpackungen haben wesentlichen Einfluss auf die Qualität der verpackten Produkte. Sie sollten diese möglichst gut vor äußeren Einflüssen schützen und die Qualität der Lebensmittel in keiner Weise negativ beeinflussen.

Vor allem bei Verpackungsbestandteilen aus Kunststoff gibt es zunehmend Bedenken zu gesundheitsrelevanten Stoffen, die aus der Verpackung in das Lebensmittel übergehen können. Diese Bedenken bestehen aber nicht nur zu Verpackungen sondern zu Kunststoffen generell, mit denen wir im Alltag – im Berufs- wie im Privatleben – in Kontakt kommen. Der Film „Plastic Planet“ hat dies aufgegriffen und dem Thema mediale Aufmerksamkeit verschafft. Zum anderen haben die beobachtbaren Marktentwicklungen konkret bei Getränkeverpackungen den Anstoß zu dieser Arbeit gegeben: Glas steht als Packstoff unter Druck. Glasflaschen werden zunehmend durch andere Gebinde ersetzt. Konkret verzeichnen PET-Flaschen, aber auch Gebinde mit Innenbeschichtungen aus Kunststoff (Getränkedosen, Verbundkarton) starke Zuwächse am Markt.

Der vorliegenden Arbeit liegen keine eigenen Erhebungen zugrunde. Sie sollte - als erster Schritt - die bekannte Literatur zu den gesundheitsrelevanten Aspekten solcher Stoffübergänge aus der Verpackung bei Getränkeverpackungen diskutieren und bewerten.

Grundsätzlich sollen Konsumenten ja Getränke in möglichst hochwertige Verpackungen angeboten bekommen. Hier zeigt sich schon als erster Eindruck, dass Glasflaschen mit optimierten Verschlusskappen nach heutigem Wissenstand wohl die eindeutig beste Variante darstellen.

Relativ unbekannt in der Öffentlichkeit dürfte sein, dass PET-Flasche nicht bei hohen Temperaturen gelagert und keinesfalls mit Heißgetränken befüllt werden sollen, da sonst Antimon ins Getränk migrieren kann.

Vor allem aber haben sich viele unbeantwortete Fragen gezeigt, die man auch als Optimierungspotentiale in Sachen Produktqualität und Produktsicherheit begreifen kann. Jedenfalls besteht weiterer Diskussions- und Forschungsbedarf, den die Studie auch für die unterschiedlichen Akteure in der Wertschöpfungskette von Getränken anspricht. Zwar geben die öffentlich zugänglichen Untersuchungen zur Migration aus Getränkeverpackungen keine Hinweise auf verbreitete Grenzwertüberschreitungen der untersuchten Einzelsubstanzen. Einige der nachgewiesenen Substanzen sind aber potentiell endokrin wirksam (z.B. Bisphenol A, dreiwertige Antimonverbindungen) oder krebserregend (z.B. dreiwertige Antimonverbindungen). Belastungen mit endokrin wirksamen oder karzinogenen Substanzen aus Getränkeverpackungen sollten in jedem Fall soweit wie möglich verhindert werden.

Hier sind sowohl Abfüller als die Packmittelhersteller, aber auch der Handel (als Nachfrager) gefordert, weitere Verbesserungen in die Wege zu leiten. Gefordert ist aber auch die

öffentliche Hand: Forschung, vor allem Grundlagenforschung wird gebraucht - die kürzlich vorgelegte Human-„Biomonitoringstudie Österreich“ ist hier ein Anfang -, aber auch mehr Kontrolle der am Markt befindlichen Verpackungen und Verpackungsmaterialien (inkl. Kunststoffrezyklate) auf migrierende Substanzen (z.B. Additive), um Probleme rascher erkennen und schneller Maßnahmen ergreifen zu können.

Die vorliegende Studie möge dazu einen Anstoß geben. Ein Dankeschön an dieser Stelle auch noch an die Umweltschutzabteilung der Stadt Wien sowie die Wiener Umweltschutzgesellschaft, die mit ihrem Beitrag dieses Projekt tatkräftig unterstützt haben.

Werner Hochreiter

(AK Wien)

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1. Einleitung.....	5
2. Verpackungseigenschaften.....	7
3. Grenz- und Richtwerte	13
4. Acetaldehyd.....	15
5. Antimon	19
6. Hormonaktive Substanzen	25
6.1 Hintergrund	25
6.2 Kontaminationen mit hormonartiger Wirkung bei Mineralwässern	27
6.3 Bisphenol A	30
7. Diskussion und Empfehlungen.....	35
Abkürzungen und Einheiten	43
Literaturverzeichnis	45
Anhang.....	53
Studien zu Kontaminationen mit hormonartiger Wirkung bei Mineralwässern.....	53

Zusammenfassung

Lebensmittelverpackungen haben wesentlichen Einfluss auf die Qualität der verpackten Produkte. Sie sollten diese möglichst gut vor äußeren Einflüssen schützen und die Qualität der Lebensmittel in keiner Weise negativ beeinflussen. Vor allem bei Verpackungsbestandteilen aus Kunststoff gibt es zunehmend Bedenken zu gesundheitsrelevanten Stoffen, die aus der Verpackung in das Lebensmittel übergehen können. In der vorliegenden Arbeit werden gesundheitsrelevante Aspekte solcher Stoffübergänge aus der Verpackung bei Getränkeverpackungen anhand der Beispiele Acetaldehyd, Antimon, Bisphenol A und anderer hormonaktiver Substanzen diskutiert.

Die Thematik der Stoffübergänge aus Kunststoffverpackungen bei Getränken hat in Österreich aufgrund der Marktentwicklung der letzten Jahre zunehmende Relevanz: Kunststoffgebinde (Polyethylenterephthalat (PET)-Flaschen) und Gebinde mit Innenbeschichtungen aus Kunststoff (Getränkedosen, Verbundkarton) verzeichneten einen starken Zuwachs bei gleichzeitigem Rückgang der Glasflaschen.

Die Migration von Acetaldehyd aus PET-Flaschen hat trotz der potentiellen kanzerogenen Wirkung der Substanz kaum gesundheitliche Relevanz, da die aus der Verpackung migrierende Menge an Acetaldehyd um mehrere Größenordnungen geringer ist, als das Vorkommen in natürlichen Lebensmitteln. Bei Getränken mit geringem Eigengeschmack führen jedoch bereits kleinste Mengen Acetaldehyd zu wahrnehmbaren geschmacklichen Veränderungen. Eine Senkung der Migration des Acetaldehyds auf Werte unterhalb der Wahrnehmungsschwelle wäre technisch möglich, wird jedoch – vermutlich aus Kostengründen – nicht von allen VerpackungsproduzentInnen umgesetzt. Hier besteht ein klares Optimierungspotenzial im Sinne der Produktqualität.

Antimonverbindungen werden als Katalysator bei der PET-Produktion eingesetzt, und können in geringen Mengen in das Getränk übergehen. Antimon(III)oxid wird als möglicherweise kanzerogen eingestuft, auch der Verdacht auf eine potentielle hormonelle Wirksamkeit ist gegeben. Messergebnisse zeigen, dass die Migration von Antimon aus PET-Flaschen deutlich unterhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Mengen liegt. Bei hohen Temperaturen ist jedoch ein deutlicher Anstieg des Antimongehalts im Getränk messbar, wobei in Extremfällen auch der Grenzwert für Antimon in Trinkwasser überschritten werden kann. Die Lagerung von PET-Flaschen bei hohen Temperaturen und die Befüllung mit Heißgetränken sollte daher unbedingt vermieden werden.

Kunststoffe können auch Substanzen enthalten, die das Hormonsystem beeinflussen und dadurch nachteilige Auswirkungen auf den Organismus haben können. Diese Stoffe werden als "Endokrine Disruptoren" bezeichnet. Sie können neben Kunststoffen auch z.B. in Pestiziden, Medikamenten und industriellen Abfallprodukten vorkommen. Zahlreiche Forschungsergebnisse geben klare Hinweise darauf, dass solche künstliche hormonaktive

Stoffe beim Menschen Fruchtbarkeitsstörungen, Krebserkrankungen, Entwicklungsstörungen, neurologische Störungen, Störungen der Schilddrüsenfunktion und Störungen des Immunsystems verursachen können. Die Wirkung hängt stark vom Zeitpunkt der Exposition in der Entwicklung des Organismus ab: Kleinkinder und Embryos / Schwangere gelten als besonders gefährdet. Immer mehr Forschungsergebnisse zeigen auch, dass endokrine Disruptoren bereits bei sehr niedrigen Dosen nachteilige Auswirkungen haben können, und dass solche Niedrigdosiseffekte in der bisherigen toxikologischen Bewertung unzureichend berücksichtigt wurden. Eine stärkere Berücksichtigung dieser Effekte in der toxikologischen Praxis ist dringend erforderlich um sensible Bevölkerungsgruppen wie Kleinkinder ausreichend zu schützen.

Zahlreiche Substanzen, bei denen eine hormonelle Wirksamkeit bekannt ist oder vermutet wird, sind derzeit in der EU für die Verwendung in Lebensmittelverpackungen zugelassen.

In mehreren Untersuchungen wurden hormonartige Wirkungen bei Mineralwässern gemessen, was ein deutlicher Hinweis auf Kontaminationen mit künstlichen hormonaktiven Substanzen ist. Die Ergebnisse der einzelnen Studien weichen sehr stark voneinander ab, was vor allem an Unterschieden in der Messmethodik liegen dürfte. Die Herkunft der hormonaktiven Substanzen im Wasser wird derzeit noch kontroversiell diskutiert. Teilweise wurden bereits im Quellwasser hormonartige Wirkungen nachgewiesen. Zusätzlich ist ein Eintrag über Anlagenteile oder Produktionsmittel in der Abfüllung, sowie durch Migration hormonaktiver Stoffe aus der Verpackung möglich. Hormonelle Aktivität wurde in Wässern aller untersuchten Verpackungsformen gefunden. In welchem Ausmaß die Migration hormonaktiver Substanzen aus der Verpackung zur Hormonaktivität beiträgt, ist derzeit noch umstritten. Endokrine Disruptoren könnten in geringen Mengen aus Kunststoffverpackungen oder -verpackungsbestandteilen (z.B. Dichtungsmaterialien der Verschlusskappen) in das Getränk migrieren, die bisher bekannten Substanzen können die Messergebnisse jedoch nicht ausreichend erklären. Die für die gemessene hormonelle Aktivität verantwortlichen Substanzen konnten bisher nicht vollständig identifiziert werden. Die Untersuchungsergebnisse zeigen einen dringenden Forschungsbedarf zur Überprüfung von Lebensmittelverpackungen auf hormonartige Wirkungen und zur Identifizierung der verantwortlichen Substanzen auf.

Die hormonaktive Substanz Bisphenol A ist in Epoxidharzen enthalten, die in Getränkedosen als Innenbeschichtung eingesetzt werden. Die Messergebnisse zur Migration von Bisphenol A aus Getränkedosen liegen deutlich unterhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte. Ob die bisher geltenden Grenzwerte einen ausreichenden Schutz für sensible Bevölkerungsgruppen wie z.B. Kleinkinder bieten, ist allerdings aufgrund neuer Forschungsergebnisse zu Niedrigdosiseffekten von Bisphenol A umstritten. Aus diesem Grund hat auch die EU-Kommission die Verwendung von Bisphenol A in Säuglingsflaschen auf Grundlage des Vorsorgeprinzips 2011 verboten.

Eine vollständige Einschätzung des Gesundheitsrisikos durch die Migration von Substanzen aus Kunststoffverpackungen ist aufgrund der Vielzahl an Kunststoffadditiven und unbeabsichtigt eingebrachten Substanzen (Verunreinigungen, Reaktions- und Abbauproduk-

te) nicht möglich. Die genauen Kunststoffrezepturen werden meist nicht bekanntgegeben. Hier wäre eine verpflichtende Transparenz notwendig.

Der Einsatz potentiell gesundheitsgefährdender Stoffe, die in das Produkt übergehen können, sollte in Lebensmittelverpackungen generell soweit als möglich ausgeschlossen werden. Auch bei Einhaltung der derzeit gültigen Grenzwerte ist zu beachten, dass es keine untere Schwelle für karzinogene Effekte gibt. Die Aufnahme potentiell krebserregender Substanzen sollte so gering wie möglich gehalten werden. Dies gilt ebenso für potentielle endokrine Disruptoren.

Bisphenol A in Getränkedosen und Antimon in PET-Flaschen sollten durch sicherere Alternativen ersetzt werden. Bestehende Alternativen müssen geprüft bzw. weitere Alternativen entwickelt werden.

Verschlusskappen sollten durch die Verwendung schadstofffreier, möglichst inerter Dichtungsmaterialien optimiert werden.

Glasflaschen mit optimierten Verschlusskappen stellen bei der Betrachtung gesundheitlicher Aspekte die hochwertigste Getränkeverpackung dar. Der Handel sollte den KonsumentInnen diese daher flächendeckend und in allen Getränkesegmenten anbieten.

Aus ökologischer Sicht sollten Glasflaschen darüber hinaus im Mehrwegsystem angeboten werden, da Einwegglasgebinde ein sehr schlechtes ökobilanzielles Profil aufweisen. Auch Kunststoffmehrwegflaschen sind ökologisch vorteilhafter als Kunststoffeinwegflaschen oder andere Einweggebinde.

In der aktuellen Diskussion zu Getränkeverpackungen in Österreich und bei der Entwicklung von Handlungsoptionen für Politik und Wirtschaft sollten neben ökologischen und volkswirtschaftlichen Aspekten auch Aspekte der Produktsicherheit und Produktqualität mitberücksichtigt und ausgewogen betrachtet werden.

1. Einleitung

Jährlich werden im österreichischen Lebensmitteleinzelhandel knapp fünf Milliarden verpackte Getränke verkauft. Die Qualität der Verpackung ist ein wesentlicher Faktor für die Produktqualität und -sicherheit der verpackten Getränke. Wechselwirkungen zwischen der Verpackung und dem Füllgut können im Getränk Veränderungen bewirken, die Einfluss auf die Qualität des Produkts, und teilweise auch auf die gesundheitliche Relevanz für die Verbraucher haben können.

Die Zusammensetzung der Gebinde am österreichischen Markt hat sich innerhalb der letzten zwanzig Jahren erheblich geändert: Kunststoffflaschen aus Polyethylenterephthalat (PET) wurden eingeführt und sind mittlerweile bei Mineralwässern die häufigste Verpackung. Der Getränkeverbundkarton ist bei Milch und Milchmischgetränken, sowie Fruchtsäften vorherrschend. Kohlensäurehaltige Limonaden werden fast ausschließlich in PET-Flaschen und Getränkedosen angeboten. Glasflaschen wurden in den letzten zwanzig Jahren bei Milch, Limonaden und Fruchtsäften fast vollständig vom Markt verdrängt, auch bei Mineralwasser werden sie immer mehr zum Nischenprodukt. Bei Bier ist die Glasflasche noch die häufigste Verpackungsform, obwohl auch hier der Einsatz der Getränkedose zugenommen hat.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir einen Überblick über aktuelle Fragestellungen, Erkenntnisse und Diskussionen zur gesundheitlichen Relevanz von Getränkeverpackungen geben. Im Rahmen dieser Arbeit kann dieser Themenbereich natürlich nicht vollständig abgebildet werden. Wir beschränken uns daher auf eine Beschreibung jener Aspekte, die uns aufgrund ihrer fachlichen Relevanz oder auch ihrer Bedeutung in der medialen Berichterstattung besonders wichtig erscheinen. Auch Aspekte der Produktqualität werden angesprochen.

Der Fokus liegt auf den für den österreichischen Markt relevantesten Getränkeverpackungen im Lebensmitteleinzelhandel. Es werden ausschließlich jene gesundheitsrelevanten Aspekte betrachtet, die sich direkt aus dem Konsum der Getränke für den Verbraucher ergeben, indem Substanzen aus den Packstoffen in die Getränke übergehen. Die Gesundheitsrelevanz von Umweltbelastungen aus Herstellung, Vertrieb oder Entsorgung der Verpackungen sind nicht Thema der Arbeit, sollten aber in einer Gesamtbewertung von Getränkeverpackungen ebenfalls berücksichtigt werden.

Die aktuelle Diskussion zur Verpackungsstruktur am österreichischen Getränkemarkt ist stark auf Aspekte des KonsumentInnenverhaltens, wirtschaftliche Aspekte und ökologische Bewertungen fokussiert. Fragen der Produktqualität und -sicherheit durch Wechselwirkungen zwischen Verpackung und Füllgut fanden dabei bisher nur geringe Beachtung. Wir stellen daher in der abschließenden Diskussion der Arbeit bewusst auch den Kontext zur aktuellen Debatte über Getränkegebilde in Österreich her.

Wir haben im Rahmen der vorliegenden Arbeit Informationen aus Primärliteratur und Reviews in wissenschaftlichen Journals und Fachpublikationen, toxikologischen Stoffdatenbanken, Risikobewertungen, Rechtsnormen und Fachpublikationen der Verpackungs- und Getränkewirtschaft recherchiert. Diese wurden durch Informationen aus Internetrecherchen und Expertengesprächen ergänzt. Der Schwerpunkt der Recherche lag auf Untersuchungen, die innerhalb der letzten fünf Jahre publiziert wurden.

2. Verpackungseigenschaften

Wirkungen zwischen Verpackung und Füllgut

Die Qualität einer Getränkeverpackung wird wesentlich dadurch bestimmt, ob und in welchem Ausmaß es zu einem Austausch von Stoffen zwischen der Verpackung und dem Getränk oder zwischen der Umgebung und dem Getränk kommt. Substanzen können durch die Verpackung durchdringen (Permeation, von der Umgebung ins Getränk oder umgekehrt), aus der Verpackung ins Getränk übergehen (Migration), oder vom Getränk in die Verpackung übergehen (Absorption).

In der Regel ist eine Verpackung umso hochwertiger, je weniger sie Zusammensetzung und Geschmack des Getränks verändert¹, und je länger sie eine hohe Produktqualität (Haltbarkeitsdauer) gewährleisten kann.

Die Migration ist ein wesentlicher Faktor für Produktsicherheit und -qualität. Sie ist vor allem bei Kunststoffverpackungen und -verpackungsteilen (Verschlüssen, Kunststoffbeschichtungen) relevant. Von den Kunststoffpolymeren selbst ist kein relevantes Gesundheitsrisiko zu erwarten. Kunststoffadditive mit geringem Molekulargewicht oder Ausgangsstoffe, die bei der Kunststoffsynthese nicht oder unvollständig reagiert haben, können jedoch ein gesundheitliches Risiko darstellen wenn sie in das Füllgut migrieren (Verordnung (EU) Nr. 10/2011, Begründung (8))². Aus Kunststoffverpackungen dürfen gemäß der EU Verordnung für Kunststoffe mit Lebensmittelkontakt (Verordnung (EU) Nr. 10/2011) nicht mehr als 10 mg an Substanzen aus der Verpackung je dm² Verpackung in das Lebensmittel migrieren (Gesamtigrationsgrenzwert). Bei Verpackungen, die für Lebensmittel für Säuglinge und Kleinkinder vorgesehen sind, ist die Migration außerdem auf maximal 60 mg je kg Lebensmittel begrenzt. Darüber hinaus gelten spezifische Migrationsgrenzwerte, die auf Basis einer Risikobewertung für bestimmte Substanzen festgelegt werden. Ist für eine Substanz kein spezifischer Migrationsgrenzwert festgelegt, so gilt ein allgemeiner spezifischer Migrationsgrenzwert von 60 mg/kg (Verordnung (EU) Nr. 10/2011, Artikel 11(2)).

Bei der Permeation ist vor allem die Durchlässigkeit der Verpackung für Sauerstoff und Kohlendioxid entscheidend. Oxidierungsvorgänge im Getränk und das Entweichen von Kohlendioxid können die Produktqualität negativ beeinflussen und eine kürzere Haltbarkeitsdauer bewirken.

¹ Eine Ausnahme stellt z.B. die Lagerung von Wein in speziellen Fässern dar, wo bestimmte Veränderungen erwünscht sind.

² Verordnung (EU) Nr.10/2011 der Kommission vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.

Absorptionsvorgänge können die Produktqualität mindern, indem sie dem Getränk Inhaltsstoffe wie z.B. Aromen entziehen und so Zusammensetzung und Geschmack des Getränks verändern können. Die Absorption von Aromen ist auch der Grund, warum PET-Mehrwegflaschen nicht für aromatisch unterschiedliche Getränke gemischt verwendet werden. Absorptionsvorgänge können bei missbräuchlicher Verwendung von PET-Flaschen zu Kontaminationen des PET-Materials führen. Diese müssen bei der Produktion von lebensmitteltauglichem PET-Rezyklat bzw. bei der Überprüfung von PET-Mehrwegflaschen effektiv erkannt und entfernt werden.

Kunststoffadditive und NIAS

Um potentielle Auswirkungen von Migrationen aus der Verpackung in das Füllgut umfassend beurteilen zu können, ist es wichtig zu wissen, welche Substanzen in der Verpackung vorhanden sind. Kunststoffmaterialien werden zahlreiche Zusatzstoffe, sogenannte Additive beigefügt, um damit die Eigenschaften des Materials zu verändern. Additive werden im Kunststoff beispielsweise als Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Antistatika, Gleitmittel, Weichmacher, etc. eingesetzt. Informationen zu den enthaltenen Additiven einer bestimmten Verpackung werden in der Regel nicht bekanntgegeben. Die Liste der in der EU zugelassenen Monomere, Zusatz- und Hilfsstoffe für Kunststoffe im Lebensmittelkontakt umfasst derzeit 885 Substanzen, weitere Substanzen befinden sich noch auf einer vorläufigen Liste und müssen noch überprüft werden. Zusätzlich enthalten Kunststoffe zahlreiche unbeabsichtigt eingebrachte Stoffe (NIAS, non-intentionally added substances). Dies können Verunreinigungen des Ausgangsmaterials sein, oder Reaktions- und Abbauprodukte der Monomere oder Additive. Ein großer Teil der NIAS ist bisher noch nicht identifiziert (Bradley und Coulier, 2007), von einigen identifizierten NIAS sind gesundheitsrelevante Wirkungen bekannt (z.B. Nonylphenol, Styrol Trimere). Auch wenn das Grundmaterial zweier Kunststoffverpackungen das gleiche ist (z.B. PET-Flaschen), können diese also in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr stark voneinander variieren. Dies kann sogar auf scheinbar gleiche Verpackungen des gleichen Produkts zutreffen, z.B. aufgrund von Schwankungen im Verarbeitungsprozess oder Änderungen bei den VorlieferantInnen. Auch durch die Verwendung von PET-Rezyklat bei der Flaschenproduktion kann die Zusammensetzung an Additiven verändert werden. Aufgrund der enormen Vielfalt an möglichen Inhaltsstoffen ist eine allgemeine Beurteilung der gesundheitlichen Relevanz der Migration von Kunststoffadditiven und NIAS in Getränke nicht möglich.

Glasflaschen

Glas ist praktisch undurchlässig. Es eignet sich daher auch als Packstoff für kohlendioxidhaltige und für sauerstoffempfindliche Getränke, da durch das Glas keine Permeation von CO₂ / O₂ stattfindet. Wechselwirkungen zwischen Glas und Füllgut finden praktisch nicht statt, bzw. nur in einem im Vergleich zu anderen Packstoffen äußerst geringen Ausmaß

(Fellinger, 2002). Allerdings müssen bei der Betrachtung der gesamten Verpackung auch die Verschlüsse berücksichtigt werden, die in dieser Hinsicht eine Schwachstelle darstellen können. Diese stellen allerdings nur einen kleinen Teil der Verpackungsoberfläche dar, der mit dem Getränk in Berührung kommt. Nachteile von Glasflaschen sind das hohe Gewicht und die Zerbrechlichkeit. Glasflaschen sind wegen ihrer Inertheit und Formstabilität sehr oft wiederverwendbar und erreichen so im Mehrweg-System hohe Umlaufzahlen. Glas ist auch sehr gut recycelbar. Durch die Verwendung von Altglas kann der Energie- und Rohstoffverbrauch bei der Glasproduktion deutlich gesenkt werden. Glasrecycling ist daher aus ökologischer Sicht sehr positiv zu bewerten. Das Einschmelzen der Glasscherben und Neuformen der Flaschen ist allerdings auch das Einschmelzen der Glasscherben und Neuformen der Flaschen mit einem hohen Energieaufwand verbunden. Deshalb schneiden Einweg-Glasflaschen trotz Recyclings in Ökobilanzen schlechter ab als vergleichbare Mehrweg-Glasflaschen (Krüger et al., 2010, Plinke et al., 2000).

Gebräuchliche Verschlüsse für Glasflaschen sind Schraubverschlüsse aus Kunststoff (Polyethylen hoher Dichte (HDPE, "high-density polyethylene"), Polypropylen (PP)) oder Metall, Kronkorken, Naturkork, Kunststoffstopfen und Bügelverschlüsse aus Porzellan. Schraubverschlüsse aus Metall haben ein aufgeschäumtes oder eingesetztes Dichtungsmaterial aus Kunststoff, Kunststoffschraubverschlüsse haben teilweise ebenfalls noch eine Dichtungseinlage. Für Kronenkorken und Metallschraubverschlüsse werden als Dichtungsmaterial vor allem LDPE (Polyethylen niedriger Dichte, "low-density polyethylene"), PVC (Polyvinylchlorid) und PVdC (Polyvinylidenchlorid) eingesetzt. In Österreich hat ein großer Teil der Abfüller innerhalb der letzten zwanzig Jahre auf PVC-freie Dichtungen umgestellt, es werden jedoch nach wie vor auch PVC-hältige Dichtungen verwendet. Bei Bügelverschlüssen besteht die Dichtung aus einem Gummiring.

Getränkedosen

Metallverpackungen für Lebensmittel werden üblicherweise innen mit einer Kunststoffschicht überzogen, da sich sonst Metalle im Lebensmittel lösen könnten.

So werden bei Getränkedosen beispielsweise Epoxidharze als Innenbeschichtung verwendet. Das Getränk kommt daher nicht unmittelbar mit dem Metall in Berührung, sondern mit einer Kunststoffschicht. Bezüglich Migration und Absorption von Stoffen verhält sich die Getränkedose daher wie eine Kunststoffverpackung. Die Permeation ist jedoch wegen der praktisch undurchlässigen Metallschicht ähnlich wie bei Glas sehr gering. Vorteile der Getränkedose sind auch das geringe Gewicht und die Lichtundurchlässigkeit. Aus ökologischer Sicht sind bei Getränkedosen der hohe Energieaufwand und die giftigen Nebenprodukte (Rotschlamm) der Aluminiumproduktion, sowie die ökologischen Probleme beim Bauxitabbau bedenklich.

Getränkeverbundkarton

Getränkeverbundkartons bestehen aus einer Kartonschicht die außen und innen mit einer Schicht aus Polyethylen (PE) überzogen ist. Vor allem bei Verpackungen für Fruchtsäfte wird innen zusätzlich eine Barrierschicht aus Aluminium angebracht, die wiederum durch eine weitere PE-Schicht vom Füllgut getrennt ist. Die Verschlusskappen bestehen aus HDPE oder PP. Vorteile des Getränkeverbundkartons sind z.B. Lichtundurchlässigkeit, geringes Gewicht, geringer Platzbedarf bei der Lagerung und Bruchssicherheit, sowie bei Getränkeverbundkartons mit Aluminiumschicht die gute Barriere Wirkung gegen Permeation von Gasen. Getränkeverbundkartons sind in Österreich die klar dominante Verpackungsform für Milch und Milchmodertränke. Auch Fruchtsäfte werden vorwiegend im Getränkeverbundkarton abgefüllt, wobei in den letzten Jahren bei Fruchtsäften auch ein Anstieg der in PET-Flaschen abgefüllten Produkte zu beobachten ist. Getränkekartons eignen sich nicht für kohlen säurehaltige Getränke. Zu gesundheitsrelevanten Aspekten bei Getränkeverbundkartons gibt es wenige Studien. Da die innere, im direkten Kontakt mit dem Getränk befindliche Schicht eine Kunststoffschicht ist, gelten auch hier die Bewertungsschwierigkeiten, die sich aus der Vielfalt an Additiven und NIAS ergeben.

Die Absorption von Aromastoffen aus dem Getränk in der Polyethylenschicht kann zu geschmacklichen Veränderungen des Füllguts führen (Siegmond et al., 2003).

Getränkeverbundkartons können in Österreich einem Recycling zugeführt werden, wobei der Kartonanteil stofflich verwertet wird, die restlichen Bestandteile werden als Ersatzbrennstoff in der Industrie eingesetzt. Getränkekartons wird ein gutes ökologisches Profil zugesprochen (Plinke et al., 2000; Detzel und Böß, 2006), allerdings sind aktuellere Studien dazu nicht oder nur in Auszügen öffentlich publiziert.

PET-Flaschen

PET-Flaschen sind in Europa etwa seit Beginn der 1990er Jahre auf dem Markt und sind inzwischen in Österreich bei Mineralwässern und kohlen säurehaltigen Erfrischungsgetränken die marktbestimmende Verpackungsform. Vorteile von PET-Flaschen sind das geringe Gewicht und die Bruchssicherheit.

Bei der Herstellung von PET-Flaschen wird zuerst aus dem PET-Granulat im Spritzgussverfahren eine Preform hergestellt. Diese wird anschließend in einem Streckblas-Verfahren zur PET-Flasche geformt.

Die Verschlüsse von PET-Flaschen bestehen meist aus Polyolefinen (HDPE, PP). Die Verschlussdichtung kann entweder über die Dichtlippe erfolgen, oder durch eigene Dichtungsmaterialien (Dichtungsringe, -scheiben).

Kunststoffverpackungen zeigen stärkere Wechselwirkungen mit Lebensmitteln als Glasverpackungen (Fellinger, 2002). Die Permeation von Gasen durch die Verpackung ist bei

Kunststoffen höher als bei Glas- oder Metallverpackungen. Bei kohlenensäurehaltigen Mineralwässern bewirkt dies z.B. eine geringere Haltbarkeit wegen des Austritts von Kohlensäure. Die hohe Sauerstoffdurchlässigkeit war ein Grund, warum Fruchtsäfte lange nicht in PET-Flaschen angeboten wurden. Die Oxidation bewirkt eine Verfärbung und Qualitätsminderung (z.B. Vitaminabbau) von Fruchtsäften und damit eine verringerte Haltbarkeitsdauer. Eine Alternative stellen Flaschen aus PEN (Polyethylenphthalat) dar, deren Durchgängigkeit für Sauerstoff etwa 2-3-mal geringer ist als bei PET. Auch beim CO₂-Verlust und bei den Migrationseigenschaften und der Geschmacksechtheit ist PEN besser als PET (Orzinski, 2007, Marsh und Bugusu, 2007). Ein Nachteil von PEN sind die deutlich höheren Materialkosten als bei PET. Das Material wird daher vor allem für Mehrweg-Flaschen verwendet. Durch technische Weiterentwicklungen konnte auch die Barrierewirkung von PET-Flaschen verbessert werden. Zum Einsatz kommen beispielsweise Beschichtungen aus SiO_x. In einem Plasmaverfahren wird unter Vakuum eine ca. 10-100 nm dicke SiO_x-Schicht meist innen, teilweise außen auf die Flasche aufgebracht. Innenbeschichtungen können neben der Permeation von Gasen auch die Migration bestimmter Stoffe aus dem PET-Material ins Getränk verringern (Franz und Welle 2008). Beispiele für Barrierschichten aus Kunststoffen sind modifiziertes Polyamid (Nylon-MXD6) oder Ethylenvinylalkohol. Solche "passive" Barrierschichten vermindern das Entweichen von Kohlendioxyd, bei der Minderung des Eindringens sind "aktive" Barrierschichten effektiver. Diese sogenannten „O₂-Scavenger“ binden aktiv Sauerstoff aus der Umgebung und aus dem Füllgut. Auch Copolymere (z.B. PET und PEN) und Polymerblends werden zur Verringerung der Permeation eingesetzt. Bei Multilayer-Flaschen werden Barrierschichten zwischen eine Außen- und Innenschicht aus PET eingebracht (Orzinski, 2007). Die Barriermaterialien können aber auch im PET-Material verteilt sein. Dies kann auch im Zuge des PET-Recyclings geschehen, wenn Barrierschichten nicht abgetrennt, sondern mitverarbeitet werden.

PET-Flaschen können auch Nano-Partikel enthalten. Für künstlich hergestellte Nanopartikel muss in der EU eine eigene Risikobewertung durchgeführt werden, auch wenn eine Risikobewertung für den gleichen Stoff in konventioneller Partikelgröße bereits vorliegt. Eine solche Risikobewertung wurde für Titanitrid (TiN) in Nanopartikelform durchgeführt. Bei der Überprüfung konnte keine Migration von Nano-TiN in das Füllgut festgestellt werden, weshalb der Stoff von der EFSA (European Food Safety Authority) ohne weitere toxikologische Daten zur Verwendung in PET-Flaschen befürwortet, und in die Unionsliste der zugelassenen Zusatzstoffe aufgenommen wurde. Nano-TiN wird in PET-Flaschen zur Verbesserung der thermischen Eigenschaften eingesetzt (Franz, 2010). In die Polymermatrix eingebettete nanoskalige Schichtsilikate (Nanoclays) können die Barriereigenschaften (Gasdurchlässigkeit) von PET-Flaschen verbessern, sind jedoch in der EU derzeit noch nicht für die Verwendung in PET-Flaschen zugelassen. Auch SiO_x-Beschichtungen von PET-Flaschen sind im nanoskaligen Bereich.

Das Recycling von PET-Flaschen wurde in den letzten Jahren durch technische Neuerungen stark weiterentwickelt. Früher konnte PET-Rezyklat wegen Kontaminationen und Veränderungen der Molekülstruktur nicht mehr für Lebensmittelverpackungen eingesetzt

werden. Mittlerweile wird in Österreich großteils lebensmitteltaugliches PET-Rezyklat produziert. PET-Rezyklate, die für Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden, müssen allen rechtlichen Anforderungen für den Kontakt mit Lebensmitteln genügen. Recyclingverfahren für die Herstellung von lebensmitteltauglichem PET-Rezyklat müssen in der EU gemäß Verordnung (EG) Nr. 282/2008 von der EFSA genehmigt werden. In der Verordnung sind auch Anforderungen hinsichtlich der Qualitätssicherung in den Recyclinganlagen festgelegt. Wenn das Ausgangsmaterial nicht aus einem kontrollierten, geschlossenen Produktkreislauf stammt, müssen die Verfahren einem Challenge-Test unterzogen werden, in dem die Reinigungseffizienz anhand von absichtlich kontaminierten PET-Flakes getestet wird. In sogenannten "super-clean"-Recyclingverfahren wird das Recyclingmaterial anschließend an konventionelle Recyclingtechniken (Vorsortierung³, Zermahlung, Abtrennung von Etiketten und Verschlusskappenmaterial, Waschprozess, Trocknung) weiteren Reinigungsprozessen (Schmelzfiltration oder Oberflächendepolymerisation) unterzogen. Dadurch werden Kontaminationen, die z.B. durch missbräuchliche Verwendung der Flaschen entstehen können, effektiv entfernt (Franz et al., 2004). Bei Mehrweg-PET-Flaschen werden Flaschen mit solchen Kontaminationen mittels spezieller Inspektionsgeräte ("Sniffer") vor der Wiederbefüllung detektiert und aus dem Produktzyklus entfernt.

³ Vor allem wenn das Ausgangsmaterial auch PVC-Flaschen enthält ist die Vorsortierung wichtig, da PVC im Schwimm-Sink-Prozess nicht von PET getrennt werden kann.

3. Grenz- und Richtwerte

Tolerable Daily Intake (TDI)

Der „tolerable daily intake“ ist eine Schätzung der Menge einer Substanz, ausgedrückt auf Basis des Körpergewichtes, die ohne nennenswertes Risiko, ein Leben lang eingenommen werden kann. Er wird von der European Food Safety Authority (EFSA) bzw. von der World Health Organisation (WHO) festgelegt. Basis bildet der „No Observed Adverse Effect Level“ (NOAEL). Das ist jene höchste Konzentration, die aus Studien mit der höchsten Relevanz ermittelt wird, bei der im Versuch keine schädliche Wirkung nachgewiesen wurde. Der NOAEL wird mit einem Sicherheitsfaktor zum TDI umgerechnet. (EFSA, 2010b)

Spezifischer Migrationsgrenzwert (SML)

Mit dem spezifischen Migrationsgrenzwert gibt die europäische Gesetzgebung vor, was die höchste zugelassene Konzentration ist, die von einem Kunststoff in das Lebensmittel übergehen darf. Es darf dabei kein Gesundheitsrisiko für den Verbraucher oder Verbraucherin bestehen. Der Hersteller hat auch zu gewährleisten, dass diese Grenzwerte auch bei ungünstigen und vorhersehbaren Bedingungen nicht überschritten werden.

Es werden zwei spezifische Migrationsgrenzwerte unterschieden:

- Spezifischer Migrationsgrenzwert (SML):
„...die höchstzulässige Menge eines bestimmten Stoffes, die aus einem Material oder Gegenstand in Lebensmittel oder Lebensmittelsimulanzien abgegeben wird“ (Verordnung (EU) Nr.10/2011, Artikel 3(13)).⁴
- Gesamter spezifischer Migrationsgrenzwert (SML(T)):
„...die höchstzulässige Summe bestimmter Stoffe, die in Lebensmittel oder Lebensmittelsimulanzien abgegeben werden, berechnet als Gesamtgehalt der angegebenen Stoffe“ (Verordnung (EU) Nr.10/2011, Artikel 3(14)).

Im Unterschied zum (SML) gilt der SML(T) für mehrere Substanzen, die den SML(T) weder einzeln, noch in Summe überschreiten dürfen; Beispiel: gemeinsamer SML(T) von Acetaldehyd und Vinylpropionat.

⁴ Verordnung (EU) Nr.10/2011 der Kommission vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.

Gesamtigrationsgrenzwert (OML)

In der EU-Verordnung Nr. 10/2011 ist der Gesamtigrationsgrenzwert geregelt. Kunststoffe dürfen ihre Bestandteile nicht in Mengen über 10 mg der gesamten abgegebenen Bestandteile pro dm² der mit dem Lebensmittel in Berührung kommenden Fläche übertragen. Bei Verpackungen von für Säuglinge und Kleinkinder vorgesehenen Lebensmitteln ist die Menge der gesamten von der Verpackung in das Lebensmittel abgegebenen Bestandteile mit 60mg je kg Lebensmittel begrenzt.

(Verordnung (EU) Nr.10/2011, Artikel 12)

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze ist jene kleinste Konzentration eines Stoffes in einer Probe, die qualitativ noch erfasst werden kann. Die englische Bezeichnung lautet „limit of detection (LOD)“ oder „lower detection limit (LDL)“. Der „zuverlässigen Nachweis“ wird in der Regel auf die Präzision des Messverfahrens bei einer Nullmessung oder Leermessung bezogen. Eine Messung gilt häufig als Nachweis, wenn der Messwert mindestens drei Standardabweichungen über der Nullmessung liegt.

(Wellnitz, 2005)

Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze ist die kleinste Konzentration eines Stoffes in einer Probe, die quantitativ bestimmt werden kann. Die Bestimmungsgrenze hat eine höhere Genauigkeit als die Nachweisgrenze. Der englische Ausdruck lautet limit of quantitation (LOQ). In grober Näherung entspricht die Bestimmungsgrenze dem dreifachen Wert der Nachweisgrenze.

(Wellnitz, 2005)

4. Acetaldehyd

Acetaldehyd kann bei jeglichen fermentativen Prozessen gebildet werden, wie beispielsweise in Milchprodukten wie Joghurt, Kefir oder Käse (Lachenmeier et al., 2010). Als Oxidationsprodukt entsteht Acetaldehyd im Alkohol-Stoffwechsel (Abbau von Ethanol durch Alkoholdehydrogenase) im menschlichen Körper. Auch Hefezellen stellen im Kohlenhydratstoffwechsel Acetaldehyd her (Hammer, 2008). Reifes Obst enthält große Mengen an Acetaldehyd (Lachenmeier et al., 2010). Die japanische Food Safety Commission schätzt die tägliche Acetaldehydaufnahme auf 9,2 bis 19,2 mg pro Person (Food Safety Commission, 2005).

Acetaldehyd und PET

Acetaldehyd entsteht während der Herstellung von PET-Rohlingen. Üblicherweise enthält ein PET-Rohling ca. 3 bis 8 mg Acetaldehyd/kg. Durch die Verwendung von Acetaldehyd-Blockern sind Gehalte von 1 bis 1,5 mg Acetaldehyd/kg möglich. Hersteller garantieren einen Maximal-Gehalt von 4 mg/kg (PRS, 2006).

In der PET-Herstellung erfolgt eine Dekontaminationsphase vor dem Extrusionsprozess, bei der flüchtige Verunreinigungen wie Acetaldehyd entfernt werden (Hell, 2010).

Die Acetaldehyd-Migration vom PET-Material in die Flüssigkeit ist abhängig von der Acetaldehyd-Konzentration in der PET-Flaschenwand, der Lagerzeit, der Temperatur während der Lagerung, dem Gewicht der Flasche, der Geometrie der Flasche und den Eigenschaften des Füllgutes (Hammer, 2008).

Andere Quellen für Acetaldehyd

Als Hauptverursacher für die Belastung mit Acetaldehyd gelten Zigaretten, alkoholhaltige Getränke und Lebensmittel. Acetaldehyd ist im europäischen Aromastoffverzeichnis enthalten und darf daher als Aromastoff in Lebensmitteln verwendet werden (Lachenmeier et al., 2010). Es wird in vielen Produkten (Fruchtsäfte, Backwaren, Milchprodukte...) in Konzentrationen bis 0,047 % eingesetzt und ist von der Food and Drug Administration als GRAS-Verbindung („generally regarded as safe“) gelistet. Es findet sich zu folgenden Konzentrationen in üblichen Lebensmitteln: 0,02 bis 0,45 mg/kg in Butter, 0,7 bis 76 mg/kg in Joghurt, Rotwein 7 bis 116 mg/kg oder Essig mit 20 bis 1060 mg/kg (Leitner et al., 2001).

Laut Lachenmeier gab es bis 2010 keine systematischen und aktuellen Untersuchungen zum natürlichen Acetaldehydvorkommen in Lebensmitteln (Lachenmeier et al., 2010).

Grenz- und Richtwerte

Die organoleptische Grenze für Acetaldehyd ist sehr gering. Bereits bei 10 bis 20 µg/l kann der fruchtig aromatische Geschmack von Acetaldehyd wahrgenommen werden (Mauer et al., 2008). Der Spezifische Migrationsgrenzwert⁵ für Acetaldehyd in Kunststoffverpackungen beträgt 6 mg/kg (das heißt, es dürfen maximal 6 mg Acetaldehyd aus Kunststoffverpackungen in 1 kg bzw. 1 l Nahrungsmittel gelangen) (Verordnung (EU) Nr. 10/2011, Anhang 1). Dieser Wert deckt sich auch mit dem europäischen TDI-Wert für Acetaldehyd, welcher mit 0,1 mg/kg Körpergewicht angeführt ist (Scientific Committee on Food, 1998), das heißt der TDI-Wert für eine 60 kg schwere Person ist 6 mg.

Gesundheitliche Auswirkungen von Acetaldehyd

Acetaldehyd ist als krebserregende Substanz der IARC-Gruppe 1 eingestuft (Lachenmeier et al., 2010). Bei einer mittleren täglichen Belastung mit 0,2 mg / kg Körpergewicht und Tag ergibt sich ein Langzeitkrebisrisiko von 14:10000. Das Bundesinstitut für Risikobewertung meint zu dieser Einstufung: „Die von nationalen (MAK-Kommission) und internationalen (IARC) Expertengremien vorgenommenen Bewertungen des kanzerogenen Potenzials von Acetaldehyd basieren im Wesentlichen auf Inhalationsstudien. Die Ergebnisse dieser Studien sind nicht auf die Situation nach oraler Exposition extrapolierbar“ (BfR, 2010). Laut EFSA (European Food Safety Authority) gab es bis 2010 nur eine einzige Studie, die eine kanzerogene Wirkung bei oraler Aufnahme von Acetaldehyd untersucht hat. Es konnten aber keine Dosis/Wirkungs-Beziehung bzw. klare Aussagen aus dieser Studie getätigt werden (EFSA, 2010a).

Acetaldehyd in Wasser in PET-Flaschen abgefüllt

Der Verein für Konsumenteninformation hat 2009 52 natürliche Mineralwässer mit und ohne Kohlensäure untersucht. In allen Mineralwässern ohne Kohlensäure (PET- und Glasflaschen) und in allen kohlenstoffhaltigen Wässern in Glasflaschen lag der Acetaldehyd-Gehalt unter der analytischen Bestimmungsgrenze von 5 µg/l. Interessant war die Bestimmung von Acetaldehyd in kohlenstoffhaltigem Wasser in PET-Flaschen: hier lagen 21 von 25 Proben über der Bestimmungsgrenze. Die Werte reichten von 8 µg/l bis 58 µg/l (Konsument, 2009).

Ceretti analysierte 2009 sechs stille und kohlenstoffhaltige Mineralwasserproben aus PET- und Glasflaschen auf Acetaldehyd. Die Proben wurden nach dem Standard EEC-total

⁵ Gesamter spezifischer Migrationsgrenzwert SML(T) für Acetaldehyd und Vinylpropionat: Der Grenzwert gilt sowohl für Acetaldehyd und Vinylpropionat, als auch für die Summe der beiden Stoffe.

migration-Test (82/711/EEC) auch bei 40°C über mehrere Tage gelagert. Der Acetaldehyd-Gehalt aller Proben war unter der Nachweisgrenze von 2 µg/l (Ceretti et al., 2010).

Leitner untersuchte 2001 hundert Mineralwasserproben aus dem Lebensmitteleinzelhandel, die in PET-Flaschen abgefüllt waren. Von den untersuchten Proben waren 21 Proben unter der Bestimmungsgrenze von 5 µg/l. Der Acetaldehyd-Gehalt von 27 der Proben lag über 20 µg/l, mit einem Maximalwert von 33 µg/l. Die Flaschen wurden bei erhöhten Temperaturen (45°C) und unter UV-Licht gelagert. Dabei stieg der mittlere Gehalt an Acetaldehyd auf Maximalwerte von 52 µg/l (Leitner et al., 2001).

Bereits 2002 empfahl die Zeitschrift Ökotest im Sinne des Vorsorgeprinzips, auf Mineralwässer in PET-Flaschen für Babies zu verzichten (Ökotest, 2002).

Acetaldehyd-Blocker

Da Acetaldehyd ein Frucht-Aromastoff ist, ist die PET-Industrie bestrebt, bei Mineralwasserflaschen den Acetaldehydgehalt durch Optimierungen in der PET-Flaschenproduktion und durch den Einsatz von Acetaldehyd-Blockern zu verringern. Der Einsatz von Acetaldehyd-Blockern kann aber bei der stofflichen Verwertung zu einer Gelbfärbung des Rezyklats führen (PRS, 2006). Als Acetaldehyd-Blocker werden beispielsweise Verbindungen wie Anthanilsäureamide eingesetzt (Welle, 2007).

Interpretation

Acetaldehyd kommt in vielen natürlichen Quellen in Bereichen von mg/kg vor. In den Untersuchungen von Mineralwässern waren Maximalwerte bis ca. 50 µg/l feststellbar. Damit liegt der Wert deutlich unter den natürlichen Quellen wie Obst, Milchprodukte und vor allem alkoholischen Getränke. Die gemessenen Werte liegen auch deutlich unter allen Grenzwerten für Acetaldehyd. Da die geschmackliche Wahrnehmungsschwelle von Acetaldehyd in Wasser sehr gering ist (20 µg/l), sind PET-Hersteller bestrebt, den Acetaldehyd-Gehalt bzw. die Migration gering zu halten. Die potentiell krebserregende Wirkung von Acetaldehyd wäre noch genauer zu betrachten, wobei dies aber vor allem seinen Einsatz als Aromastoff in Lebensmitteln (und damit auch in Getränken) in Frage stellt.

5. Antimon

Gesundheitliche Auswirkungen von Antimon

Die toxischen Wirkungen von Antimon sind bei beruflich exponierten Menschen bekannt. Die Internationale Agentur für Krebsforschung (IARC) klassifiziert Antimontrioxid als eine möglicherweise krebserzeugende Substanz für den Menschen (Bundesamt für Gesundheit, 2007). Antimon ist ein potentiell giftig wirkendes Spurenelement. Es wird in der Funktion oft mit Blei oder Arsen verglichen (Shotyk et al., 2006).

Laut Sax (2010a) stellten Choe et al. 2003 die hoch estrogenen Wirksamkeit von Antimonchlorid in zwei Untersuchungen fest. Ralph Vasami (2010) kritisierte, dass bei diesen Tests Antimontrioxid und nicht Antimonchlorid als Katalysator verwendet wurde und deshalb nicht auf die hormonelle Wirksamkeit von Antimonverbindungen aus PET geschlossen werden kann. Sax (2010b) entgegnete in einer öffentlichen Darstellung, dass die Wertigkeit von Antimon für die Wirksamkeit ausschlaggebend ist. Das dreiwertige Antimon (wie es in Antimonchlorid und Antimontrioxid vorkommt) wird als toxischer für den Menschen angesehen als fünfwertige Antimon-Verbindungen.

Einsatz von Antimon in der PET-Produktion

Antimon-Trioxid (Sb_2O_3) wird als Polykondensations-Katalysator für die PET-Produktion verwendet. Kommerzielles PET-Material weist einen Antimon-Gehalt von 100-300 mg/kg auf (Hansen et al., 2010; Welle et al., 2011). Sb_2O_3 besitzt eine hohe katalytische Aktivität und eine niedrige Tendenz zur Katalyse von Nebenreaktionen (Welle et al., 2011). Auch Antimon-Triacetat wird als Katalysator in der PET-Produktion eingesetzt (Garban et al., 2010). Über 97% der bei der Kunststoffproduktion verwendeten Katalysatoren sind Antimon-Katalysatoren. Alternative Nicht-Antimon-Katalysatoren sind Verbindungen mit Germanium, Titan, Magnesium oder Aluminium, wobei Germanium-Verbindungen den größten Anteil nach Antimon-Katalysatoren haben. Japanische Firmen sind bei der Anwendung von Nicht-Antimon-Katalysatoren die Vorreiter (Thiele, 2006). Alternativ-Katalysatoren sind jedoch teurer als Antimon-Katalysatoren (Westerhoff, 2008).

Antimontrioxid wird als Katalysator auch bei der Fleece-Herstellung verwendet (Krachler, 2010). Sb_2O_3 wird weiters als Flammhemmer in vielen Plastikprodukten (Computergehäuse, Fernseher, Bildschirme, Fußböden, Plastikvorhänge, ...) eingesetzt.

Bei der Müllverbrennung von Plastikprodukten entstehen sehr kleine Partikel ($< 1 \mu\text{m}$). Diese werden durch Abgasfilter unzureichend zurückgehalten und es gelangen auf diesen Weg kleine Antimon-Partikel in die Atmosphäre. Antimontrisulfid (Sb_2S_3) wird als Gleitmittel

in Bremsbelägen eingesetzt. Der feine Bremsstaub enthält beachtliche Mengen an Antimon. Laut Krachler ist Antimon heute das mit Abstand am stärksten angereicherte Element im städtischen Bereich (Krachler, 2010).

Grenz- und Richtwerte

Die WHO empfiehlt einen Grenzwert für Antimon für Trinkwasser von 20 µg/l, die US EPA (United States Environmental Protection Agency) und das Ontario Ministry of Environment 6 µg/l (6 ppb), das deutsche Umweltministerium 5 µg/l (Shotyk et al., 2007). Laut Vorgaben der EU beträgt die maximal erlaubte Konzentration an Antimon in Trinkwasser 5 µg/l (Hansen et al., 2010), dies entspricht auch dem Wert der türkischen Gesetzgebung (Keresztes, 2009). Der japanische Trinkwasser-Standard lag sogar bei nur 2 µg/l, wurde aber auf 15 µg/l angehoben (Yanagibashi (undatiert)).

Die maximal tolerierbare Tagesdosis für Antimon legt die WHO mit 6 µg/kg Körpergewicht fest, entsprechend 360 µg für eine erwachsene, 60 kg schwere Person (Bundesamt für Gesundheit, 2005)(Bundesamt für Gesundheit, 2007).

In der Verordnung der europäischen Kommission vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, wird ein „spezifischer Migrationsgrenzwert“ (SML) von 40 µg/kg festgelegt. Interessanterweise gibt es in der Verordnung den Hinweis, dass dieser Wert bei erhöhter Temperatur überschritten werden könnte (Verordnung (EU) Nr. 10/2011, Anhang 1(3)). Das Österreichische Lebensmittelbuch schreibt einen Grenzwert von 5 µg/l für Antimon in abgefülltem natürlichem Mineralwasser vor (Österreichisches Lebensmittelbuch, 2008).

Natürlicher Gehalt in Wasser

Shotyk und Krachler (2006) haben nachgewiesen, dass die Hintergrundbelastung von ursprünglichem Quellwasser sehr gering ist (z. B. ca. 2 ng/l für ein Quellwasser aus Ontario/Canada) (Shotyk et al., 2006).

Antimongehalt von in PET-Flaschen abgefülltem Wasser

Der Antimon-Gehalt von in PET-Flaschen abgefülltem Wasser bewegt sich im Bereich von mehreren hundert ng/l. Shotyk und Krachler (2006) untersuchten mehrere in PET abgefüllte Wässer aus Kanada und Europa. Die kanadischen Wasserproben enthielten 112 bis 375 ng/l. Wasser in Polypropylen (PP) enthielt 8,2 ng/l. Es wurde ein deutsches Wasser untersucht, das direkt vor der Abfüllung und Filtration beprobt wurde. Dieses enthielt 3,8 ng/l. Dasselbe Wasser in PET gelagert enthielt 359 ng/l, nach dreimonatiger Lagerung 626 ng/l. Shotyk spricht in der Studie von einem Anstieg der Auslaugrate von 100 ng/l pro Monat.

Bei fünf Marken aus Deutschland lag der Antimongehalt bei 32 bis 60 ng/l. Es wird angenommen, dass die Hersteller entweder einen Nicht-Antimon-Katalysator für das PET verwendeten, oder dass das Recyclingmaterial oft genug recycelt wurde, sodass das Antimon nicht mehr in die Flüssigkeit diffundieren kann. Ein Indiz dafür, dass der Antimongehalt nicht vom Wasser, sondern von der Flasche stammt, geben auch die parallelen Untersuchungen von Blei und Uran. Blei und Uran zeigen eine viel größere Bandbreite an gemessenen Konzentrationen, wenn sie in Wasser in PET-Flaschen analysiert werden. Dies wird mit der geologischen und mineralogischen Diversität erklärt, was für Antimon nicht zutrifft (Shotyk et al., 2006). Shotyk und Krachler untersuchten 2007 den Antimon-Gehalt in abgefülltem Trinkwasser von 132 handelsüblichen PET-Flaschen aus 28 Ländern. Zwei der Proben waren über dem damals geltenden japanischen Grenzwert für Trinkwasser von 2 µg/l.

Shotyk und Krachler untersuchten auch die Veränderungen des Antimongehaltes bei der Lagerung von Wasser in PET-Flaschen. Im Durchschnitt erhöhte sich der Antimon-Gehalt der kanadischen Produkte um 19 % über einen Zeitraum von 6 Monaten Lagerung. Der durchschnittliche Anstieg an Antimon während sechsmonatiger Lagerung von europäischem Trinkwasser bei Raumtemperatur betrug 90 %. In Japan wird Wasser zum Teil in PET abgefüllt, das statt mit Antimon-Katalysator mit Titan-Katalysator hergestellt wurde. Deshalb enthalten manche japanische Proben Antimon nur im Bereich von einigen 10 ng/l. Kanadisches Wasser in Polypropylen (PP)-Flaschen enthielt um die 10 ng Antimon pro Liter (Faktor 10-100 niedriger als bei PET Flaschen) (Shotyk et al., 2007).

Perić-Grujić et al. (2010) untersuchten 9 Marken von in PET-Flaschen abgefülltem Mineralwasser aus Serbien und mehrere Marken aus dem europäischen Raum. Der gemessene Gehalt von Antimon lag immer unter 5 µg/l (Maximalgehalt: 1,8 µg/l). Nach Vergleichen mit dem Ursprungswasser gab es aber eindeutige Hinweise, dass Antimon aus den PET-Flaschen in das Wasser diffundiert. Unter 60°C laugt Antimon nur sehr langsam aus. Bei Temperaturen von 60° bis 80°C jedoch steigt der Antimongehalt rasant bis zu einem Maximum an (Perić-Grujić , 2010).

Shotyk und Krachler haben 2007 die Germanium-Konzentrationen in japanischen PET-Flaschen untersucht. Es gibt zwar einen Trend, dass jene Flaschen mit dem geringsten Antimon-Gehalt den höchsten Germanium-Gehalt hatten, Rückschlüsse auf das Migrationsverhalten von Germanium ließen sich aber nicht ziehen (Shotyk et al., 2007).

Unterschiede zwischen kohlendioxidhaltigem und stillem Mineralwasser

Keresztes (2009) untersuchte 10 verschiedene, in ungarischen Supermärkten gekaufte stille und mit Kohlensäure versetzte Mineralwässer. Die Antimon-Konzentrationen im PET-Material schwankten zwischen 210 und 290 mg/kg. Auffallend war, dass die Antimon-Migration nach einer Lagerzeit von unter einem Jahr in den stillen Wässern geringer war (im Mittel 260 ng/l) als in den mit Kohlensäure versetzten Wässern (400 ng/l). Erklärt wird

dies durch den niederen pH Wert von kohlenensäurehaltigem Mineralwasser. Der gemessene Maximalwert aller Proben betrug 800 ng/l. Selbst nach einer dreijährigen Lagerung eines Mineralwassers überstieg der Maximal-Wert an Antimon nicht 1 µg/l. Es wurden auch Proben direkt bei den Abfüllern gezogen, in welchen kein Antimon nachweisbar war. Dieselben Proben enthielten nach zweiwöchiger Lagerung 100 bis 300 ng/l Antimon. Wasser von kleineren Gebinden hatten auch höhere Antimonbelastungen aufgrund der größeren Kontaktfläche (0,5 l -> 270 ng/l, 1,5 l -> 200 ng/l, 2 l -> 150 ng/l). Der Anstieg des Antimon-Gehalts bei höheren Temperaturen (60°C) ist in stillen und kohlenensäurehaltigen Mineralwässern vergleichbar (Keresztes, 2009).

Temperaturgehalt und Auswirkung auf den Antimongehalt in PET-Flaschen

Westerhoff (2008) stellten fest, dass mit der Umgebungstemperatur der Antimon-Gehalt in neun US-amerikanischen Wässern, abgefüllt in PET-Flaschen, stieg. Der durchschnittliche Antimon-Gehalt betrug 0,195 ppb (entspricht 195 ng/l) zu Beginn der Studie und 0,226 ppb nach dreimonatiger Lagerung bei 22°C. Bei 70°C inkubiert stieg der Antimongehalt auf 6 ppb innerhalb von 12 Tagen, bei 80°C innerhalb von 2,3 Tagen. Nach 7 Tagen bei 80°C wurden Antimongehalte bis zu 14,4 ppb (entspricht 14,4 µg/l) erreicht. Westerhoff et al. wiesen darauf hin, dass bei Transport und Lagerung kurzzeitig erhöhte Temperaturen durchaus möglich sind. Parkende Autos können durchaus Innentemperaturen über 60°C erreichen. Einfrieren von Wasser hingegen erhöhte den Antimongehalt nicht.

Um einen Anhaltspunkt für die Wasserqualität zu bekommen, wurde der „Calcium plus Magnesium-Wert“ bestimmt. Hier konnte eine Korrelation festgestellt werden: Höhere Salzgehalte bedeuten tendenziell höhere Antimon-Gehalte. Westerhoff schlägt aber weitere Tests über den Zusammenhang von Wasserqualität und Antimon-Gehalt vor (Westerhoff, 2008). Laut Berechnungsmodellen von Welle dürfte der Antimongehalt in PET-Flaschen bei Lagerung bei Raumtemperatur auch nach 3 Jahren nie höher als 2,5 ppb sein (Welle et al., 2011). Auch Keresztes bestätigt den sprunghaften Anstieg an Antimon bei höheren Temperaturen über 60°C (Keresztes, 2009).

Antimon in Glasflaschen

Shotyk und Krachler berichten auch von Antimon in Glasflaschen. Antimontrioxid wird als Trübungsmittel bei der Glasherstellung eingesetzt. Es wurde auch ein Anstieg der Antimonwerte nach mehrmonatiger Lagerungszeit nachgewiesen. Shotyk meint aber, dass der Gehalt an Antimon in Flaschen durch die Verwendung als Trübungs- oder Läuterungsmittel bei der Glasherstellung im Vergleich zum Antimongehalt in PET verblasst. (Shotyk et al., 2007). Der Gehalt im Glas beträgt 7 bis 10 mg/kg, im Vergleich beträgt der Antimongehalt in PET 300 bis 400 mg/kg (Shotyk et al., 2006). PET-Granulat enthält zwischen 100 und 300 mg/kg an Antimon (Sax, 2010a).

Bei in Glasflaschen abgefülltem Wasser wurde ein Antimon-Gehalt von bis zu 12 ng/l gefunden. (Krachler, 2010).

Antimon aus PET in Fruchtsäften

Einige der höchsten Antimon-Konzentrationen wurden in kommerziell erhältlichen Getränken und Fruchtsäften gefunden. Fruchtsäfte enthalten hohe Mengen an diversen organischen Säuren (Zitronen-, Apfel- und Ascorbinsäure), die als Extraktionsmedien von Antimon und als Stabilisatoren von Antimon(III)-Verbindungen bekannt sind (Hansen et al., 2010).

Hansen et al. untersuchten über 40 Fruchtsäfte aus Getränkeverbundkarton, Glas- und PET-Flaschen auf Antimon. Es wurden Antimonbelastungen in mehreren Fruchtsäften gefunden, wobei nicht festgestellt wurde, ob es aus der Verpackung oder dem Herstellungsprozess eingetragen wurde. Es gab eine schwarze-Ribisel Sorte, die auffallend stark mit Antimon belastet war, egal ob in Verbundkarton oder PET abgefüllt. Antimon lag vor allem als anorganische dreiwertige Verbindung oder als organischer fünfwertiger Komplex vor. Die Spezifizierung von Antimon bestimmt auch dessen Toxizität. Die dreiwertigen Antimon-Verbindungen gelten als toxischer als die fünfwertigen Antimon-Verbindungen (Hansen et al., 2010).

Interpretation

Die aufgenommene Antimonmenge ist auch beim Konsum von großen Mengen antimonhaltigen Wassers (3 Liter mit einem Gehalt von 2 µg/l) sehr gering und macht 2 % der tolerierbaren Tagesdosis aus (1 %: $3 \cdot 2 \text{ µg/l} \rightarrow 6 \text{ µg/l} \rightarrow 2 \%$ von 360 µg/l TDI) (Bundesamt für Gesundheit, 2005). Die gemessenen Antimon-Maximalwerte von 2 µg/l liegen um eine Zehnerpotenz unter dem Migrationsgrenzwert, der von der EFSA vorgegeben wird. Auch wenn PET-Flaschen mit kohlenensäurehaltigem Mineralwasser leicht höhere Migrationswerte an Antimon haben, kann der Effekt des niederen pH-Wertes vernachlässigt werden.

Dennoch ist zu bedenken, dass Antimontrioxid, das meist als Katalysator für die PET-Herstellung verwendet wird, von der IARC als potentiell krebserregend eingestuft wurde und es auch Hinweise auf eine hormonelle Wirksamkeit gibt. Insgesamt könnte Antimon aus PET somit zu einer Summenwirkung von kanzerogenen oder hormonell wirksamen Stoffen beitragen.

KonsumentInnen sind zu informieren, dass Flüssigkeiten nicht zu lange in PET gelagert werden und vor allem lediglich bei Raumtemperatur, sowie dass diese nicht mit Heißgetränken befüllt werden dürfen. Die Migration von Antimon in das Getränk nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei Temperaturen über 60°C zeigen Studien einen deutlichen An-

stieg des Antimongehalts, der auch über den internationalen Grenzwerten für Antimon in Trinkwasser liegen kann.

6. Hormonaktive Substanzen

6.1 Hintergrund

Getränkeverpackungen können sogenannte "endokrine Disruptoren" enthalten und über Migrationsprozesse an das Füllgut abgeben.

Endokrine Disruptoren sind Substanzen, die das Hormonsystem des menschlichen (bzw. tierischen) Körpers beeinflussen, und so nachteilige gesundheitliche Auswirkungen auf den Organismus haben können. Sie wirken z. B., indem sie die Hormonregulation beeinflussen, an Hormonrezeptoren binden oder Hormonsynthese, -transport oder -metabolismus beeinflussen.

Die Begriffe "hormonell" und "endokrin" werden synonym verwendet. Endokrine Disruptoren werden auch häufig als "Xenohormone", "Umwelthormone", "hormonaktive Substanzen" oder "EDCs" (endocrine disrupting compounds) bezeichnet.

Endokrine Disruptoren sind keine einheitliche chemische Stoffgruppe. Sie beinhalten sowohl natürlich vorkommende (z. B. Phytoestrogene) als auch synthetisch hergestellte chemische Verbindungen. Endokrine Disruptoren finden sich in verschiedensten Produkten und Stoffgruppen, wie z. B. Pestiziden, Kunststoffen (z. B. in Form von Phthalaten und Flammschutzmitteln), Medikamenten, hormonellen Verhütungsmitteln, industriellen Abfallprodukten, Abwässern, etc. Einige hormonaktive Substanzen können in der Umwelt über weite Distanzen transportiert werden und sind inzwischen in praktisch allen Ökosystemen nachweisbar (Beispiel: DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan) im Schnee der Antarktis). Bei einigen Substanzen ist eine Anreicherung in der Umwelt sowie in der Nahrungskette und schließlich im menschlichen Organismus möglich.

Die hormonelle Wirksamkeit der derzeit bekannten Umwelthormone ist um mehrere Größenordnungen geringer als die der natürlich im Körper vorkommenden Hormone (z.B. Bisphenol A 1:15.000, Nonylphenol 1:5.000 (BfR, 2011)), dennoch sind aus mehreren Gründen gesundheitliche Auswirkungen möglich: Natürliche Hormone sind im menschlichen Körper bereits in biologisch aktiven Konzentrationen vorhanden, wobei Konzentrationsänderungen teilweise bereits im Bereich von fg/l (10-15 g/l) biologische Wirkungen verursachen. Endokrine Disruptoren gelangen zusätzlich zu den natürlich im Körper vorhandenen Hormonen in den Organismus. Dies bedeutet, dass bereits geringste Mengen biologische Effekte hervorrufen können. Die hormonelle Wirkung einzelner Stoffe kann außerdem additiv wirken. Wenn mehrere Substanzen in einer für sich gesehen als unbedenklich geltenden Menge vorliegen, können sie in Summe durchaus zu gesundheitsrelevanten Effekten führen. Einige Forschungsergebnisse zeigen, dass Dosis-Wirkungskurven bei endokrinen Disruptoren teilweise nicht monoton verlaufen, und dass sehr niedrige Dosen Effekte her-

vorrufen können, die bei höheren Dosen nicht oder in geringerem Ausmaß auftreten (Myers et al. 2009). Bisher wurde bei der Bestimmung von Grenzwerten häufig aus den Ergebnissen von Experimenten mit hohen Dosen auf die Wirkung bei niedrigeren Dosen geschlossen (unter der Annahme, dass eine niedrigere Dosis eine geringere Wirkung hervorruft). Bei dieser Herangehensweise werden mögliche Niedrigdosis-Effekte endokriner Disruptoren nicht erfasst, und so die gesundheitliche Gefährdung möglicherweise unterschätzt.

Risikobewertungen sollten sich daher jedenfalls auch auf Studien beziehen, in denen die Wirkungen von für die menschliche Exposition typischen Konzentrationen (Niedrigdosisbereich) untersucht werden (Myers et al., 2009; Myers und vom Saal, 2008).

Die Wirkung von endokrinen Disruptoren auf den Organismus ist in hohem Maß vom Zeitpunkt der Exposition abhängig. In verschiedenen Entwicklungsstadien kann die Wirkung sowohl im Ausmaß als auch in der Art völlig unterschiedlich ausfallen. Ein Xenohormon, das beim Erwachsenen keine Auswirkungen hat, kann möglicherweise bei einem Embryo, Fetus oder Kleinkind dramatische Schäden verursachen, auch in geringeren Dosen. Einwirkungen während der Entwicklung des Hormonsystems können zu irreversiblen Schäden führen. Diese wirken sich teilweise erst mit jahrzehntelanger Verzögerung im Erwachsenenalter aus. (Diamanti-Kandarakis et al., 2009; IPCS, 2002). Embryonen, Feten, Säuglinge, Kinder, Jugendliche und Schwangere stellen im Zusammenhang mit endokrinen Disruptoren jedenfalls sensible Bevölkerungsgruppen dar und müssen bei Risikobewertungen sowohl in Hinblick auf eine mögliche höhere Exposition als auch in Hinblick auf eine mögliche höhere Empfindlichkeit besonders berücksichtigt werden.

Endokrine Disruptoren werden beim Menschen als mögliche Ursache für Fruchtbarkeitsstörungen, bestimmte Krebserkrankungen (z. B. Prostatakrebs, Hodenkrebs, Brustkrebs, Schilddrüsenkrebs), neurologische (Entwicklungs-) Störungen, Störungen der geschlechtlichen Entwicklung, Störungen der Schilddrüsenfunktion sowie Störungen des Immunsystems diskutiert.

Zahlreiche endokrin wirksame Stoffe können auch in Lebensmittelverpackungen vorkommen. Muncke (2009) listet 28 Stoffe auf, die in der EU für die Verwendung in Lebensmittelverpackungen zugelassen sind, und von denen eine endokrine Wirksamkeit bekannt ist oder vermutet wird. Unbeabsichtigt eingebrachte Substanzen⁶ mit potentieller endokriner Wirksamkeit sind dabei noch nicht berücksichtigt.

Zur Frage, ob von Stoffen aus Getränkeverpackungen hormonartige Wirkungen mit gesundheitlicher Relevanz ausgehen, werden derzeit vor allem zwei Themenbereiche intensiv diskutiert, auf die wir in den folgenden Kapiteln eingehen werden: hormonartige Wirkungen von Mineralwässern und die Rolle der Verpackung, sowie Bisphenol A - eine Substanz, die vor allem in Zusammenhang mit Schnullern, Beissringen und Polycarbonattrink-

⁶ NIAS: Verunreinigungen des Ausgangsmaterials oder Reaktions- und Abbauprodukte der Monomere oder Additive.

flaschen für Säuglinge in Diskussion geraten ist, die aber auch in den Innenlackierungen von Getränkedosen vorkommt.

6.2 Kontaminationen mit hormonartiger Wirkung bei Mineralwässern

Zur besseren Übersichtlichkeit diskutieren wir im Folgenden vorerst zusammenfassend wesentliche Erkenntnisse, Fragestellungen und Forderungen, die sich aus aktuellen Untersuchungen zu hormonartigen Wirkungen von Mineralwässern ergeben. Angesichts der hohen Relevanz des Themas und der intensiv geführten Diskussion der Studienergebnisse haben wir ergänzend eine detailliertere Beschreibung und Interpretation der einzelnen Studien im Anhang zusammengestellt.

Von den natürlichen Inhaltsstoffen von Mineralwasser ist keine estrogenen Wirkung zu erwarten. Mineralwasser hat daher als Untersuchungsobjekt gegenüber anderen Getränken den Vorteil, dass ein Nachweis von estrogenen Wirkungen als klarer Hinweis auf Kontaminationen gewertet werden kann.

Wenn eine Substanz (z. B. Mineralwasser) auf ihren Gehalt an endokrinen Disruptoren analysiert werden soll, sind zwei Studienansätze prinzipiell zu unterscheiden: wirkungsbezogene Analysen mit biologischen Testsystemen (Zellkulturen) und instrumentelle Analysen zur Identifizierung bzw. Quantifizierung bestimmter endokrin wirksamer Substanzen. Im Folgenden werden vor allem aktuelle Studien diskutiert, deren Schwerpunkt auf der Analytik estrogenartiger⁷ Wirkungen mittels biologischer Testsysteme liegt. Diese wirkungsbezogene Analytik betrachtet die Wirkung der gesamten Probe auf das Testsystem und bezieht sich nicht nur auf einzelne Substanzen in der Probe. Dies hat den Vorteil, dass auch die Wirkung von Substanzen erfasst werden kann, die in der Probe nicht erwartet werden bzw. von denen bisher keine hormonelle Wirksamkeit erwartet wird. Mit diesen Tests können die Substanzen allerdings nicht identifiziert werden, dafür sind weitere Analysen im Anschluss nötig.

Bei den Untersuchungen zu endokrinen Disruptoren aus Getränkeverpackungen mittels biologischer Testsysteme wurden unseres Wissens nach bisher nur Wässer analysiert. Entsprechend repräsentieren die Ergebnisse vor allem Glasflaschen und PET-Flaschen. Die Datenlage zu Getränkeverbundkartons ist hingegen sehr gering und zur Migration von endokrinen Disruptoren aus Getränkedosen wurden bisher unseres Wissens nach noch keine Untersuchungen mit biologischen Testsystemen publiziert.

In mehreren Studien (Böhmler et al., 2006; Pinto und Reali, 2009; Wagner und Oehlmann, 2009; Wagner und Oehlmann, 2010) wurden bei Proben aus unterschiedlichen Ländern

⁷ Unseres Wissens wurden bisher ausschließlich estrogenen Wirkungen im Kontext von Getränkeverpackungen untersucht. Untersuchungen zu anderen hormonartigen Wirkungen (z.B. Wirkungen wie Androgene oder Schilddrüsenhormone) sind uns in diesem speziellen Zusammenhang nicht bekannt. Der Begriff "Estrogen" entspricht dem standardsprachlichen "Östrogen".

estrogenartige Wirkungen von Mineralwässern nachgewiesen. Die estrogenartige Wirkung wird in den Studien unterschiedlich quantifiziert und liegt je nach Untersuchung im Bereich von Picogramm bis Nanogramm pro Liter EEQ. Grundsätzlich sollte von Mineralwässern keine hormonartige Wirkung ausgehen. Die gemessene hormonartige Wirkung der Wässer kann durch Kontaminationen von Quellwässern, Kontaminationen während des Produktions- und Abfüllprozesses oder Migration von Substanzen aus der Verpackung verursacht sein. Die Überlegungen zu möglichen Kontaminationsquellen und -stoffen umfassen z. B. PET und die darin enthaltenen Additive und nicht absichtlich zugefügte Substanzen (Kontaminationen, Abbauprodukte, etc.), Verschlusskappen und deren Dichtungsmaterialien, Rohrmaterialien, Pumpsysteme, Speicherbehälter, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, Pestizide, Huminstoffe, Phthalate, etc.

Aufgrund der großen methodischen Unterschiede sind die bisher durchgeführten Studien zu estrogenen Wirkungen von Wässern nur sehr bedingt miteinander vergleichbar (vgl. Bopp et al., 2010). Die verwendeten Testsysteme bilden unterschiedliche Aspekte der estrogenen Wirkung ab (YES-Test mit Hefezellkulturen: Rezeptorbindungstest; E-Screen: Zellproliferationstest). Die Wahl der Extraktionsmethode hat großen Einfluss auf das Ergebnis und es gibt dazu bisher noch keine standardisierte Vorgangsweise. Die Nachweisgrenzen in den Untersuchungen unterscheiden sich um mehrere Größenordnungen. Die Ergebnisse wurden in unterschiedlichen Einheiten ausgewertet (EEQ, RPE) und sehr unterschiedlich interpretiert, z. B. in Bezug auf die Frage, ab wann von einer estrogenen Aktivität gesprochen werden kann.

Eine Kombination mehrerer Eintragswege erscheint anhand der Studienergebnisse naheliegend. Die Bedeutung des Eintrags durch die Verpackung wird in den Studien sehr unterschiedlich eingeschätzt. Da estrogene Wirkungen auch bereits bei direkt an der Quelle entnommenen Mineralwässern festgestellt wurden (Böhmler et al., 2006), ist die Verpackung mit Sicherheit nicht der einzige Eintragsweg. Auch aus migrationstheoretischen Überlegungen wäre das unwahrscheinlich (Franz und Welle, 2009). Die bisherigen Ergebnisse legen nahe, dass die Unterschiede zwischen den Wässern verschiedener HerstellerInnen größer sind, als zwischen Wässern in unterschiedlichen Verpackungen, dass die Verpackung jedoch durchaus zu den estrogenen Wirkungen beitragen kann. Estrogene Wirksamkeit wurde in Wässern aller untersuchter Verpackungsformen (PET-Flaschen, Glasflaschen, Getränkeverbundkarton⁸) nachgewiesen. In Bezug auf einen möglichen Eintrag aus der Verpackung wird vor allem die Migration von Substanzen aus Kunststoffen diskutiert (PET-Flaschenmaterial bzw. verschiedene Kunststoffe bei den Verschlusskappen und Dichtungsmaterialien), aus Glasmaterial sind keine nennenswerten Migrationen bekannt.

⁸ Auch bei Wässern in Verbundkarton wurde zum Teil eine estrogene Wirksamkeit festgestellt. Diese Ergebnisse liefern jedoch keine Information darüber, ob die Verpackung dabei eine Rolle spielt, da die Wässer dieser Hersteller nicht in anderen Verpackungen verfügbar waren. Darüber hinaus wurden zu wenige Wässer aus Verbundkartonverpackungen untersucht, um daraus allgemeine Rückschlüsse ziehen zu können.

Für ein besseres Verständnis wäre die Identifizierung der potentiellen Xenohormone notwendig. Bei den bisherigen Untersuchungen dazu wurden keine bekannten Xenohormone in großen Konzentrationen gefunden. Allerdings wurden Kontaminationen mit Substanzen im µg/l-Bereich nachgewiesen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der Verpackung stammen und zu deren möglicher endokriner Wirksamkeit derzeit noch keine Daten vorliegen (Bopp et al., 2010; BfR, 2011).

Um die Frage des Eintragspfades zu klären wären Stufenkontrollen hilfreich, bei denen die Wässer direkt an der Quelle, nach dem Behandlungsprozess direkt beim Abfüller, sowie abgefüllte Wässer aus dem Handel untersucht werden. Zusätzlich sollten die abgefüllten Wässer nach unterschiedlichen Lagerungszeiten untersucht werden. Dabei sollten Untersuchungen mit verschiedenen biologischen Testsystemen und Stoffanalysen durchgeführt werden. Die biologischen Testsysteme sollten unterschiedliche Aspekte der estrogenen Wirkungskette abbilden (BfR, 2011). Dies erscheint auch angesichts der großen Unterschiede zwischen den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen mit Hefezellen im Vergleich zu den Untersuchungen im E-Screen sinnvoll. Bei den Untersuchungen sollte auch der Einfluss unterschiedlicher Verschlussmaterialien getestet werden. Auch ein möglicher Einfluss des Recyclatanteils im PET-Material auf die estrogenen Wirksamkeit sollte angesichts der steigenden Bedeutung des PET-Recyclings getestet werden.

Die bisher verfügbaren Daten reichen noch nicht aus, um eine fundierte Einschätzung eines möglichen gesundheitlichen Risikos für die VerbraucherInnen sicher abzuleiten. Dafür wäre die Identifizierung der Substanzen wichtig, durch die die beobachtete estrogenen Aktivität der Wässer erklärt werden kann. Zusätzlich wäre es für eine genaue Einschätzung hilfreich zu klären, ob die in vitro beobachtete estrogenen Wirkung auch in toxikologischen Studien in vivo bestätigt werden kann.

Bei Überlegungen zur gesundheitlichen Relevanz von endokrinen Disruptoren aus Getränkeverpackungen ist zu betonen, dass diese im Kontext einer Gesamtbelastung zu sehen ist. Zahlreiche Xenohormone sind mittlerweile ubiquitär in der Umwelt verbreitet, und stellen eine Grundbelastung dar, der wir nur begrenzt ausweichen können. Wir nehmen endokrin wirksame Substanzen über die Nahrung auf (als natürlicher oder synthetischer Nahrungsbestandteil oder aus der Verpackung), über die Raum- und Außenluft (z. B. durch kontaminierten Hausstaub), über Gebrauchsgegenstände, Körperpflegemittel oder Medikamente. Die Gesamtbelastung und das Zusammenwirken der verschiedenen hormonaktiven Stoffe bestimmen die Wirkungen im Organismus. Die Gesamtbelastung mit bekannten Xenohormonen sollte in Human-Biomonitoring-Studien⁹ laufend untersucht werden. Dabei müssen empfindliche Bevölkerungsgruppen, wie z. B. Säuglinge, Kinder, Schwangere etc. besonders berücksichtigt werden.

Im Sinne eines vorsorgenden Gesundheitsschutzes sollte jede unnötige zusätzliche Belastung mit potentiell endokrin wirkenden Substanzen vermieden werden.

⁹ In Human-Biomonitoring Studien werden menschliche Körperflüssigkeiten (Blut, Harn, Speichel, Muttermilch) und -gewebe (Fettgewebe, Haare, etc.) auf ihre Belastung mit bestimmten Schadstoffen oder deren Abbauprodukten untersucht.

6.3 Bisphenol A

Einsatz von Bisphenol A

Bisphenol A gilt als eine der meist hergestellten Chemikalien weltweit. Laut Schätzungen von Vandenberg aus dem Jahr 2009 werden über 6 Milliarden „Pounds“ (ein „Pound“ entspricht 0,45 kg) jährlich produziert. Bisphenol A ist am besten bekannt als Monomer für die Polycarbonat-Herstellung. Es wird aber auch als Additiv für PVC-Produkte verwendet. Metall Dosen, wie Getränke- und Lebensmitteldosen, werden durch Innenbeschichtungen aus Epoxidharzen vor Rost und Korrosion geschützt. Viele dieser Harze werden unter Einsatz von Bisphenol A hergestellt (Vandenberg et al., 2009).

Grenzwerte für Bisphenol A

Der von der Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) festgelegte und 2010 bestätigte TDI-Wert für Bisphenol A liegt bei 50 µg/kg Körpergewicht (entspricht 3 mg für einen 60 kg schweren Menschen) (EFSA, 2010b). Die amerikanische Environmental Protection Agency (EPA) legt ebenfalls diesen Wert fest. Es gibt aber wissenschaftliche Meinungen, dass die übliche Wirkung-Dosis-Beziehung von Chemikalien bei Bisphenol A nicht zutrifft. Aus Tierversuchsstudien wurden ungünstige Effekte bereits bei weit niedrigeren als den von der EPA festgelegten Konzentrationen festgestellt. Die Bereiche, wo gesundheitliche Effekte bekannt sind, reichen von 0,025 µg/kg Körpergewicht/Tag bis zu 500 µg/kg Körpergewicht/Tag (Halden et al., 2010). Die Gesundheitsbehörde in Kanada hat einen einstweiligen „tolerable daily intake“-Wert von 25 µg/kg Körpergewicht eingeführt (Cao et al., 2009). Für Lebensmittelkontaktmaterialien auf Basis von Kunststoffen wurde europaweit ein spezifischer Migrationswert von 0,6 mg/kg Lebensmittel festgelegt (Richtlinie 2011/8/EU).

Regulatorik Bisphenol A		
EFSA-TDI	50 µg	pro kg Körpergewicht
Kanada-TDI	25 µg	pro kg Körpergewicht
spezifischer Migrationswert	600 µg/kg	VERORDNUNG (EU) Nr. 10/2011 DER KOMMISSION vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
Verbot von Bisphenol A (Polycarbonat) in Baby-Trinkflaschen		Kanada: April 2008 Frankreich: Juli 2010 Dänemark: März 2010
RICHTLINIE 2011/8/EU DER KOMMISSION vom 28. Januar 2011 zur Beschränkung der Verwendung von Bisphenol A in Säuglingsflaschen aus Kunststoff		EU: ab 1.März 2011: Herstellungsverbot ab 1.Juni 2011: Inverkehrsetzungs- und Einfuhrverbot

Quelle: (EFSA, 2010b) (foodnavigator.com, 2011) (Cao et al., 2009) (Richtlinie 2011/8/EU)

Biomonitoring von Bisphenol A

In Kinder-Umwelt-Surveys, in welchen der Urin einer möglichst großen Anzahl an Kindern untersucht wurde, wurde in Deutschland und USA in 99 % der Urinproben Bisphenol A nachgewiesen. Die Maximalwerte betragen bis zu 15,9 µg/l (Wölfle, 2002). Vandenberg et al. (2010) analysierten über 80 Biomonitoring-Studien zu Bisphenol A und schließen daraus auf eine weit verbreitete Exposition der Gesamtbevölkerung.

Messungen von Bisphenol A in Getränkedosen

Braunrath untersuchte Bisphenol A in Lebensmitteln aus Dosen und Getränkedosen. Die Bisphenol A-Werte der Getränke in den Dosen betragen 0,1 bis 3,4 µg/l. Der Gesamtgehalt an Bisphenol A pro Dosenmaterial schwankt von 0,03 µg/Dose bis 0,85 µg/Dose (Braunrath et al., 2005). Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich um unterschiedlich große Dosen volumina handelt. Der BUND (Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland) führte 2009 stichprobenartig Analysen von Bisphenol A in Getränkedosen und in den Getränken aus Getränkedosen durch. Die Bisphenol A Werte im Dosenmaterial betragen 0,3 bis 8,3 µg/Dose. Der Bisphenol A Gehalt im Getränk war bei fünf von 11 Getränkedosen unter der Nachweisgrenze. Der gemessene Maximalwert an Bisphenol A im Getränk aus der Getränkedose betrug 3,9 µg/l (Labor für Rückstandsanalytik Bremen, 2009 und 2010). Xu-Liang Cao untersuchte 72 in Dosen verpackte Soft-Drinks auf Bisphenol A. Es konnte in allen bis auf drei Proben nachgewiesen werden. Die Werte betragen 0,032 µg/l bis 4,5 µg/l. 85 % der beprobten Produkte waren unter einem Bisphenol A-Level von 1 µg/l (Cao et al., 2009). Interessant ist der Hinweis, dass in Japan von 1998 bis 2003 die Epoxid-

Innenbeschichtungen von Getränkedosen durch die Hersteller sukzessive durch PET-Beschichtungen ersetzt wurden (foodnavigator.com, 2011). Auch die amerikanische Food and Drug Administration empfiehlt den Einsatz bzw. die Entwicklung alternativer, Bisphenol A-freier Innenbeschichtungen (FDA, 2010).

Messungen von Bisphenol A in PET-Flaschen

Casajuana und Lacorte (2003) analysierten hormonell wirksame Stoffe in spanischem Leitungswasser und handelsüblichem Wasser aus PET-, Polyethylen- und Glasflaschen. Die gemessenen Maximalwerte von Bisphenol A in den Wasserflaschen aus dem Handel betragen 0,011 µg/l. Es ist ein leichter Anstieg der Bisphenol A-Werte nach 10 Tagen Lagerung feststellbar. Der Eintrag an Bisphenol A in das Wasser erfolgt vermutlich schon vor der Abfüllung über die Epoxidharz-Innenbeschichtungen von Wasserleitungen oder Wassertanks. Diese Vermutung wird durch die gemessenen Wasserwerte gestützt. Die von öffentlichen Brunnen gesammelten Wässer enthielten Maximalwerte bis 0,025 µg/l.

Vergleich mit Migrationswerten aus Baby-Milchflaschen aus Polycarbonat

Da die europäische Gesetzgebung auf den Bisphenol A-Gehalt in Polycarbonat-Baby-Trinkflaschen reagiert, ist es interessant, sich die gemessenen Werte in diesen Flaschen genauer anzuschauen. Ehlert analysierte bei 18 verschiedenen Marken den Bisphenol A-Gehalt in Wasser aus Baby-Milch-Flaschen nach Erhitzen in der Mikrowelle. Die Werte schwankten zwischen 0,1 und 0,7 µg/l (Ehlert et al., 2008). Die Rückstandsanalysen von Bisphenol A in dem Material von Babyflaschen ergaben Werte von 4,01 mg/kg bis 141 mg/kg (Wong et al., 2005).

Die AGES (Agentur für Ernährungssicherheit) hat 2010 in einer Schwerpunktaktion 30 handelsübliche Babyfläschchen auf die Migration von Bisphenol A untersucht. In 26 von 30 Proben konnte kein Bisphenol A in der zweiten Migrationslösung (vergleichbar mit einmal ausspülen) nachgewiesen werden (alle Werte lagen unter der Bestimmungsgrenze von 2 µg/kg). Es wurde auch die erste Migrationslösung auf Bisphenol A untersucht. Hier wurden Werte zwischen 2 µg/kg und 3,7 µg/kg gemessen (AGES, 2010a; AGES 2010b).

Interpretation

Die gemessenen Bisphenol A-Werte in Getränken aus Dosen liegen deutlich unter dem empfohlenen europäischen TDI-Wert von 0,05 mg/kg Körpergewicht (50 µg/kg Körpergewicht). Ein 60 Kilogramm schwerer Mensch müsste umgerechnet 667 Liter des am stärksten belasteten Getränkes pro Tag trinken, um diesen Grenzwert zu überschreiten. In PET-

Flaschen sind die Werte an feststellbarem Bisphenol A vernachlässigbar gering. Alle Werte liegen deutlich unter dem vorgeschriebenen Migrationswert der EU.

Dennoch bleibt die Frage offen, inwieweit Bisphenol A aus Getränkedosen zu der Gesamtbelastung an Chemikalien für KonsumentInnen bzw. der Umwelt beiträgt. Vor allem, da Bisphenol A als hormonell wirksam eingestuft wird. Auch wenn seine östrogenartige Wirkung schwach ist, sind vor allem sensible Bevölkerungsgruppen wie z.B. Kinder zu schützen. Babyflaschen aus Polycarbonat werden ab Juni 2011 in Europa verboten. Dieser Schritt wurde gesetzt, da es aufgrund neuer Forschungsergebnisse fraglich ist, ob der bisherige Grenzwert ausreichenden Schutz für Kleinkinder bietet.

7. Diskussion und Empfehlungen

Qualitativ hochwertige Getränkeverpackungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie das Getränk optimal vor äußeren Einwirkungen schützen, und der Austausch von Stoffen zwischen Verpackung und Getränk so gering wie möglich ist. Stoffe mit gesundheitsschädlichem Potential, die in Lebensmittel migrieren können, sollten in Lebensmittelverpackungen nicht enthalten sein. Durch die Verwendung möglichst inerter und schadstofffreier Verpackungen mit guten Barriereigenschaften lassen sich im Sinne des in der EU gesetzlich verankerten Vorsorgeprinzips nicht notwendige potentielle Belastungen für die Gesundheit reduzieren.

Es stellt sich auch die Frage, ob die bloße Einhaltung gesetzlicher Grenzwerte ausreichend im Sinne eines vorsorgenden Gesundheitsschutzes ist. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur Migration aus Getränkeverpackungen geben keine Hinweise auf verbreitete Grenzwertüberschreitungen der untersuchten Einzelsubstanzen. Einige der Substanzen, bei denen durch breit angelegte internationale Studien die Migration aus Getränkeverpackungen nachgewiesen wurden sind potentiell endokrin wirksam (z.B. Bisphenol A, dreiwertige Antimonverbindungen) oder krebserregend (z.B. dreiwertige Antimonverbindungen). Auch bei Einhaltung der derzeit gültigen Grenzwerte ist zu beachten, dass es keine untere Schwelle für karzinogene Effekte gibt. Die Aufnahme potentiell krebserregender Stoffe sollte so gering wie möglich sein. Ähnliches gilt für endokrin wirksame Stoffe. Hier geben zahlreiche Studien klare Hinweise, dass bereits bei sehr geringen Konzentrationen negative Wirkungen auftreten können, vor allem bei empfindlichen Bevölkerungsgruppen wie z.B. Kleinkindern. Diese Niedrigdosis-Effekte werden nach Auffassung zahlreicher AutorInnen in der derzeitigen toxikologischen Bewertungspraxis nicht ausreichend berücksichtigt. Auch die Gesamtbelastung sensibler Bevölkerungsgruppen mit endokrinen Stoffen dürfte bisher teilweise unterschätzt worden sein. Zum Teil reagiert die Gesetzgebung bereits auf Hinweise, dass die bisher gültigen Grenzwerte möglicherweise keinen ausreichenden Schutz für sensible Bevölkerungsgruppen bieten. Ein Beispiel dafür ist das Verbot des hormonell wirksamen Bisphenol A für die Herstellung von Baby-Trinkflaschen seit März 2011 in der EU. Der bisher gültige Grenzwert wurde für diese Produktgruppe auf Grundlage des Vorsorgeprinzips aufgehoben.

Belastungen mit endokrin wirksamen oder potentiell krebserregenden Stoffen aus Getränkeverpackungen sollten in jedem Fall soweit wie möglich verhindert bzw. reduziert werden. Dies kann entweder durch die Substitution potentiell gesundheitsschädlicher Substanzen durch sicherere, geprüfte Alternativen, oder durch eine weitestmögliche Reduktion des Schadstoffgehalts bzw. der Schadstoffmigration erreicht werden. Zu beachten ist, dass der Einsatz von Ersatzstoffen für potentiell gesundheitsschädliche Stoffe eine fundierte, umfassende und dynamische Risikobewertung der alternativen Stoffe unbedingt voraussetzt. Eine umfassende und dynamische Risikobewertung sollte auch langfristige Auswirkungen

und chronische Effekte berücksichtigen und ist zu aktualisieren, wenn neue relevante Erkenntnisse vorliegen.

In mehreren aktuellen Studien wurden endokrine Wirkungen von Mineralwässern in vitro nachgewiesen. Diese Wirkungen sind zwar sicherlich nicht ausschließlich auf die Migration von Substanzen aus der Verpackung zurückzuführen, es gibt jedoch klare Hinweise, dass diese einen Beitrag zur endokrinen Wirksamkeit leisten. Kunststoffverpackungen enthalten eine große Anzahl an unterschiedlichsten Additiven und unbeabsichtigt eingebrachten Substanzen (NIAS), zu deren endokriner Wirksamkeit in vielen Fällen noch keine Daten vorliegen. Die auf Einzelsubstanzen bezogene Regulatorik ist bei der Risikobewertung endokriner Wirkungen nicht ausreichend. Biologische Testsysteme, die die endokrine Wirkung als Summenparameter erfassen, sollten bei Lebensmittelverpackungen vermehrt eingesetzt und weiterentwickelt werden. Diese Ergebnisse sollten auch in der Risikobewertung stärker berücksichtigt werden.

Eine allgemeine Einschätzung des Gesundheitsrisikos durch die Migration von Kunststoffadditiven ist aufgrund der Vielzahl an Additiven und NIAS in den Kunststoffen nicht möglich. Zwar müssen alle Bestandteile als Einzelsubstanzen für die Verwendung in Lebensmittelverpackungen zugelassen sein, wie diese bei einer möglichen Migration als Gemisch zusammenwirken, wird dabei nicht berücksichtigt. Die genaue Zusammensetzung der Kunststoffe wird von den Herstellern in der Regel nicht veröffentlicht. Im Sinne des Verbraucherschutzes wäre bessere Transparenz der Kunststoffrezepturen notwendig. Getränkeproduzenten sind für die gesundheitliche Unbedenklichkeit Ihrer Produkte und die Einhaltung und Prüfung der lebensmittelrechtlichen Vorgaben verantwortlich.

Auch über gesundheitsrelevante Aspekte hinaus hat die Wahl der Verpackung entscheidenden Einfluss auf die Produktqualität. Die Barrierewirkung der Verpackung ist beispielsweise entscheidend für die Produkthaltbarkeitsdauer, wertvolle Inhaltsstoffe wie Vitamine oder Antioxidantien werden bei einer schlechten Barrierewirkung rascher abgebaut. Acetaldehyd, das aus PET-Flaschen in das Getränk migriert, stellt wegen seiner aromatischen Eigenschaften vor allem bei der Abfüllung von Getränken mit geringem Eigengeschmack (z.B. Mineralwasser) ein Qualitätsproblem dar. Acetaldehyd wird in sehr geringen Konzentrationen geschmacklich wahrgenommen. Durch Optimierungen in der Produktion der PET-Flaschen und durch den Einsatz von Acetaldehyd-Blockern ist es inzwischen möglich, die Menge des in das Getränk migrierenden Acetaldehyds auf Werte deutlich unterhalb der Wahrnehmungsschwelle zu reduzieren. Diese Möglichkeiten werden jedoch - vermutlich aus Kostengründen - bei vielen PET-Flaschen nicht ausreichend genutzt.

Je weniger inert die innerste Verpackungsschicht ist, desto eher sind auch geschmackliche Veränderungen des Getränks möglich. GetränkeproduzentInnen, die einen hohen Anspruch an die Qualität Ihrer Produkte stellen, sollten diese in möglichst inertesten und schadstofffreien Gebinden mit guter Barrierewirkung anbieten. Rein ökonomische Überlegen dürfen bei einem hohen Qualitätsanspruch an das Produkt nicht die allein massgebende Entscheidungsgrundlage bei der Verpackungswahl sein.

Kunststoffe haben schlechtere Barriereigenschaften als Glas und sind auch weniger inert. Getränkeverbundkartons mit Aluminiumbeschichtung und Getränkedosen haben zwar sehr gute Barriereigenschaften, die unmittelbar mit dem Getränk in Berührung kommende Verpackungsschicht ist jedoch ein Kunststoffmaterial und weniger inert als Glas. Durch technologische Weiterentwicklungen konnten die Barriereigenschaften vor allem bei PET-Flaschen deutlich verbessert werden. Glas ist ein inerte und undurchlässiger Packstoff und ist in Hinblick auf gesundheitliche Aspekte und Produktqualität die vorteilhafteste Getränkeverpackung. Allerdings muss bei Glasflaschen auch die Qualität der Verschlusskappen und deren Dichtungsmaterialien beachtet werden. In diesem Bereich wären weitere Optimierungen möglich. Generell sind bei allen Getränkeverpackungen die Verschlüsse in ihren unterschiedlichsten Zusammensetzungen bei allen toxikologischen Überlegungen miteinzubeziehen.

Für die Produktqualität und -sicherheit ist bei Getränkeverpackungen die Wahl des Verpackungsmaterials entscheidend. Angesichts der Vorteile, die Glasverpackungen in dieser Hinsicht bieten, sehen wir den starken Rückgang der Glasflaschen am österreichischen Getränkemarkt kritisch. Andere Verpackungsformen haben beispielsweise beim Verpackungsgewicht und der Bruchsicherheit Vorteile gegenüber Glas. Bezüglich der Wechselwirkungen zwischen Verpackung und Füllgut konnten in einzelnen Bereichen bei diesen Verpackungen auch Verbesserungen erzielt werden, Glas ist in dieser Hinsicht jedoch eindeutig vorteilhafter.

Bei der in dieser Arbeit diskutierten gesundheitlichen Relevanz von Getränkeverpackungen ist vor allem die Wahl des Packstoffes entscheidend. Beim Vergleich der Verpackungen in Bezug auf ihre ökologische Vorteilhaftigkeit hat die Wahl des Packstoffes ebenso großen Einfluss. Zusätzlich ist entscheidend, ob die Verpackung im Einweg- oder Mehrwegsystem geführt wird. Mehrwegsysteme weisen dabei ein besseres ökologisches Profil auf als vergleichbare Einwegverpackungen.

In der aktuellen Diskussion zu Getränkverpackungen in Österreich und bei der Entwicklung von Handlungsoptionen für Politik und Wirtschaft sollten neben ökologischen und volkswirtschaftlichen Aspekten auch Aspekte der Produktsicherheit und Produktqualität mitberücksichtigt und ausgewogen betrachtet werden.

Empfehlungen für Verpackungs- und Getränkeproduzenten

- Bevorzugter Einsatz möglichst inerter und schadstofffreier Verpackungsmaterialien, um die Migration von Stoffen aus der Verpackung in das Füllgut auf ein Minimum zu reduzieren und unnötige Belastungen der KonsumentInnen mit Schadstoffen - auch in geringen Mengen - zu vermeiden. Die hochwertigste Getränkeverpackung stellt in dieser Hinsicht die Glasflasche mit optimierter Verschlusskappe dar. Diese sollte daher von Getränkeherstellern wieder vermehrt eingesetzt

werden. Aus ökologischer Sicht sollten Glasflaschen darüber hinaus im Mehrwegsystem angeboten werden.

- Potentiell gesundheitsschädliche Stoffe sollten in Lebensmittelverpackungen generell vermieden bzw. weitestmöglich reduziert oder durch sicherere, geprüfte Alternativen substituiert werden. Die Sicherheit der alternativen Stoffe muss durch eine fundierte, umfassende und dynamische Risikobewertung gewährleistet sein!
- Optimierung der Produktionsanlagen: Analog zu den Empfehlungen für Verpackungsmaterialien sind auch jegliche Teile der Produktionsanlagen, die direkt mit dem Getränk in Berührung kommen auf Schadstofffreiheit und Migrationsschutz hin zu optimieren.
- Optimierung der Verschlusskappen: Verwendung schadstofffreier, möglichst innerer Dichtungsmaterialien, z.B. Verzicht auf PVC-hältige Dichtungen bei Metallverschlüssen.
- Transparenz bei Verpackungszusammensetzung:
Getränkproduzenten müssen von den Verpackungsherstellern und deren Vorlieferanten genaue Angaben zur Zusammensetzung und Sicherheit der Packstoffe (z.B. verwendete Additive, Katalysatoren) gemäß Verordnung (EU) Nr. 10/2011, Absatz 15 einfordern. Diese Angaben sollten zur besseren Transparenz in vollem Umfang öffentlich zugänglich sein.
- Untersuchungen zu Kontaminierungen mit hormonaktiven Substanzen: Verpackungen mit Lebensmittelkontakt sollten mittels biologischer Testsysteme von unabhängigen Instituten auf hormonartige Wirkungen (östrogene, androgene und schilddrüsenhormonartige Wirkungen) getestet werden¹⁰. Bisher wurden solche Tests nur in einzelnen Studien für Mineralwasserverpackungen durchgeführt. Entsprechende Untersuchungen sollten für alle Verpackungsarten etabliert werden, insbesondere für solche, zu denen bisher keine oder kaum Daten vorliegen (Getränkedosen, Getränkeverbundkartons, PET-Flaschen mit Barriertechnologien, PET-Flaschen mit hohem Rezyklatanteil etc.). Bei positiven Befunden müssen anschließend die verantwortlichen Substanzen nach Möglichkeit identifiziert, und in jedem Fall die Verpackung so optimiert werden, dass hormonelle Wirkungen weitestmöglich ausgeschlossen werden können.
Bei den Untersuchungen sollten realistische ungünstige Lagerbedingungen (lange Lagerungsdauer, hohe Temperatur, Lichteinfluss) simuliert werden.
Entsprechende Untersuchungen sollten auch in Form von Stufenkontrollen im Produktionsprozess durchgeführt werden, um mögliche Kontaminierungen mit hormonaktiven Substanzen aus Anlagenteilen oder Produktionsmitteln auszu-

¹⁰ Entsprechende Testbatterien werden bereits von mehreren Labors angeboten und weiterentwickelt, in Österreich derzeit z.B. am Österreichischen Forschungsinstitut für Chemie und Technik www.ofi.at

schließen. Bei abgefüllten Wässern sollten zusätzlich direkt am Brunnen entnommene Proben untersucht werden.

- Migration aus Kunststoffflaschen reduzieren: Prüfung und Weiterentwicklung alternativer inerterer Materialien.
 - Reduktion des Antimon-Gehalts im PET-Material bzw. Verwendung von Antimon-freiem PET durch Einsatz (und Weiterentwicklung) alternativer, sicherer Katalysatoren bei der PET-Produktion.
 - Reduktion der Migration von Acetaldehyd aus PET-Flaschen in das Getränk, vor allem um im Sinne der Produktqualität geschmackliche Veränderungen zu vermeiden: Reduktion durch technische Optimierungen in der Flaschenproduktion bzw. durch Einsatz geeigneter Acetaldehydblocker.
 - PEN (Polyethylenphthalat) ist inerter und hat bessere Barriereigenschaften als PET. PEN wäre aufgrund der höheren Rohstoffkosten vor allem für die Verwendung in Mehrwegsystemen geeignet, dies würde auch eine sortenreine Sammlung sicherstellen und ein eigenes Recyclingsystem ermöglichen. Der Ersatz von Glasflaschen durch PEN-Flaschen wäre in Bezug auf Migrations- und Barriereigenschaften nachteilig.
Eine weitere Möglichkeit bei Kunststoffflaschen stellen Innenbeschichtungen mit inerteren Materialien wie z.B. SiO_x dar.
In beiden Fällen ist eine fundierte und dynamische toxikologische Bewertung notwendig, im Falle von nanoskaligen Innenbeschichtungen unter besonderer Berücksichtigung der möglicherweise durch die Nano-Struktur veränderten toxikologischen Eigenschaften.
- Prüfung alternativer, Bisphenol A-freier Innenbeschichtungen von Getränkedosen auf ihre Eignung für die jeweilige Getränkeart, (Weiter-) Entwicklung und Einsatz alternativer, sichererer Innenbeschichtungen.

Empfehlungen für den Handel (Lebensmitteleinzelhandel, Getränkefachhandel)

- Flächendeckendes Angebot an Getränken in Glasflaschen bei allen Getränkesegmente. Dabei sollten Flaschen mit möglichst schadstofffreien und inerten Verschlusskappen (z.B. PVC-frei) von den Abfüllern gefordert und bevorzugt gelistet werden. Aus ökologischer Sicht sollten Glasflaschen nur im Mehrwegsystem angeboten werden, da Einwegglasgebilde ein sehr schlechtes ökobilanzielles Profil aufweisen.

Empfehlungen für politische EntscheidungsträgerInnen / öffentliche Hand

- Offensive Information der KonsumentInnen über Migration potentiell gesundheitsrelevanter Stoffe aus Lebensmittelverpackungen inklusive konkreter Verbraucherhinweise (z.B. bei PET-Flaschen: Lagerung bei hohen Temperaturen vermeiden, nicht mit Heißgetränken befüllen, etc.). Wesentliche Verbraucherhinweise sollten verpflichtend auf den Verpackungen abgedruckt werden müssen.
- Aktive Kontrolle der am Markt befindlichen Verpackungen und Verpackungsmaterialien (inkl. Kunststoffrezyklate) auf nicht zugelassene Substanzen (z.B. Additive) in Lebensmittelverpackungen;
Kontrolle der Konformitätserklärungen gemäß Verordnung (EU) Nr. 10/2011, Absatz 15 Rückverfolgbarkeit gemäß Verordnung (EG) Nr.1935/2004, Abs. 17. Konformitätserklärungen sollten im Sinne einer besseren Transparenz verpflichtend in vollem Umfang öffentlich zugänglich gemacht werden.
- Förderung der Grundlagenforschung und angewandten Forschung zu endokrinen Disruptoren:
 - Human-Biomonitoring-Studien zur Gesamtbelastung mit endokrin wirksamen Stoffen unter besonderer Berücksichtigung sensibler Bevölkerungsgruppen
 - Studien zu Wirkmechanismen endokriner Disruptoren (inkl. potentiell additiver, synergistischer oder antagonistischer Wirkungen) unter besonderer Beachtung von Niedrigdosiseffekten
 - Screening von Substanzen aus Lebensmittelverpackungen (und anderen expositionsrelevanten Gebrauchsgegenständen) auf hormonähnliche Wirkungen
 - Kontrolle der Mineralwässer auf endokrine Wirksamkeit: vor und nach der Abfüllung, Lagerungsversuche
- Erarbeitung einer nationalen Strategie / Aktionsplan zu endokrinen Disruptoren: Beurteilung des Gefährdungspotentials (besonders für sensible Bevölkerungsgruppen und unter spezieller Berücksichtigung expositionsrelevanter Niedrigdosiseffekte), der Gesamtexposition und Aufnahmewege, Identifizierung von Vermeidungspotentialen und Entwicklung und Priorisierung von Maßnahmen inklusive einem Schwerpunkt zu endokrinen Disruptoren aus Lebensmittelverpackungen.
- Mittelfristig sollten zusätzlich zu den Grenzwerten für Einzelsubstanzen Grenzwerte für die hormonelle Wirksamkeit (als Summenparameter) von Lebensmittelverpackungen festgelegt werden.
Einführung von Grenzwerten für endokrine Wirkungen im Kodex für abgefüllte Wässer im Österreichischen Lebensmittelbuch.

- Ausweitung des Schutzes sensibler Bevölkerungsgruppen vor Bisphenol-A-hältigen Produkten: Im Sinne des Vorsorgeprinzips und einer präventiven Risikominimierung wurde der Einsatz von Bisphenol A in Babytrinkflaschen in der EU 2011 verboten. Zusätzlich liegt in Österreich derzeit ein Entwurf für eine nationale Verordnung über ein Verbot der Verwendung von Bisphenol A in Beruhigungssaugern und Beißringen vor. Potentielle Gesundheitsgefährdungen für Kleinkinder durch Bisphenol A sind ebenso für Ungeborene (bzw. Schwangere) relevant, die jedoch durch diese Maßnahmen nicht geschützt werden. Der Schutz von Embryos/Schwangeren sollte durch die Reduktion der Gesamtexposition mit Bisphenol A und die verpflichtende Kennzeichnung von Bisphenol A -haltigen Produkten (z.B. Lebensmittelverpackungen) verbessert werden.
- Schaffung geeigneter Rahmenbedingungen zur Sicherung eines flächendeckenden und alle Getränke-segmente umfassenden Angebots an Getränken in Mehrweg-Glasflaschen. Glasflaschen mit optimierten Verschlusskappen stellen bei der Betrachtung gesundheitlicher Aspekte die hochwertigste Getränkeverpackung dar, und sollten aus ökologischen Überlegungen im Mehwegsystem geführt werden. Dem starken Rückgang der Mehrweg-Glasflasche am österreichischen Getränke-markt sollte daher dringend entgegengewirkt werden.

Abkürzungen und Einheiten

Verwendete Abkürzungen

EEQ	Estradiol-Äquivalente
HDPE	High density polyethylene; Polyethylen hoher Dichte
LDPE	Low density polyethylene; Polyethylen niedriger Dichte
LOD (=LDL)	Limit of detection bzw. Lower detection limit; Nachweisgrenze
LOQ	Limit of quantification; Bestimmungsgrenze
NIAS	Non-intentionally added substances; unbeabsichtigt eingebrachte Stoffe
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
OML	Gesamtmigrationsgrenzwert
PE	Polyethylen
PEN	Polyethylennaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVdC	Polyvinylidenchlorid
RPE	Relativer Proliferationseffekt
SML	Spezifischer Migrationsgrenzwert
SML(T)	Gesamter spezifischer Migrationsgrenzwert
TDI	Tolerable Daily Intake; Tolerierte Tagesdosis
TiN	Titannitrid

Verwendete Einheiten

ppb	parts per billion; 10^{-9}
kg	Kilogramm, 10^3 Gramm
mg	Milligramm, 10^{-3} Gramm

µg	Mikrogramm, 10^{-6} Gramm
ng	Nanogramm, 10^{-9} Gramm
pg	Pikogramm, 10^{-12} Gramm
fg	Fentogramm, 10^{-15} Gramm
l	Liter

Literaturverzeichnis

- AGES, 2010a: Information zu Schwerpunktaktion Bisphenol A in Babyfläschchen, Pressemitteilung, erstellt 02.07.2010, download 18.02.2011, <http://www.ages.at/ages/ernaehrungssicherheit/thema-ernaehrung/bisphenol-a-und-babyflaeschen/schwerpunktaktion-bisphenol-a-in-babyflaeschen/>
- AGES, 2010b: FAQ Bisphenol A, erstellt am 01.10.2009, aktualisiert am 30.09.2010, <http://www.ages.at/ages/ernaehrungssicherheit/thema-ernaehrung/faq-bisphenol-a/>
- BfR, 2011: BfR bewertet Untersuchungen zu hormonähnlichen Wirkungen von in natürlichen Mineralwässern vorkommenden Substanzen, Stellungnahme Nr. 007/2011 des BfR vom 2. Februar 2011, www.bfr.bund.de
- BfR, 2010 Bundesinstitut für Risikobewertung, Gesundheitliche Bewertung von Acetaldehyd in alkoholischen Getränken, aktualisierte Stellungnahme Nr. 022/2010 vom 04. Mai 2010
- BÖHMLER G., Kohnen R., Borowski U., Rühle A., 2006: Einsatz eines biologischen Testsystems (E-Screen) in der amtlichen Lebensmittelüberwachung zum Nachweis estrogen wirksamer Substanzen, Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Vol 1(2006), pp 325-331, doi 10.1007/s00003-006-0055-9
- BÖHMLER G., Kohnen R., Borowski U., Rühle A., 2009: Nachweis östrogen wirksamer Substanzen in Mineralwasser und dazugehörigem Rohwasser mit dem E-Screen, Präsentation, wissenschaftliches Kolloquium " Östrogen wirksame Stoffe in Mineralwasser und Rohwasser", LAVES - LI Braunschweig, 22.04.2009
- BOPP K., Kuch B., Roth M., 2010: Hormonelle Aktivität in natürlichen Mineralwässern? Deutsche Lebensmittel-Rundschau 106, pp 489-500
- BRADLEY E., Coulier L., 2007: An investigation into the reaction and breakdown products from starting substances used to produce food contact plastics, Report FD 07/01, Report for Food Standards Agency Project A03054, Central Science Laboratory, York
- BRAUNRATH R., D. Podlipna, S. Padlesak, M. Cichna-Markl, 2005: Determination of Bisphenol A in Canned Foods by Immunoaffinity Chromatography, HPLC, and Fluorescence Detection, Department of Analytical and Food Chemistry, University of Vienna
- BUNDESAMT FÜR GESUNDHEIT, 2005: Antimon in Mineralwasser: Beurteilung des Gesundheitsrisikos, Bulletin 44/05, Bern
- BUNDESAMT FÜR GESUNDHEIT, 2007: Antimon in Lebensmitteln und Fertiggerichten, die direkt in PET-Schalen zubereitet werden. Risikoanalyse

- CAO Xu-Liang, Jeannette Corriveau and Svetlana Popovic, 2009: Levels of Bisphenol A in Canned Soft Drink Products in Canadian Markets, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 57 (4), pp 1307–1311
- CASAJUANA N., Lacorte S., 2003: Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water, *Chromatographia*, Volume 57, Numbers 9-10, 649-655
- CERETTI, Elisabetta, Claudia Zani, Ilaria Zerbini, Licia Guzzella, Mauro Scaglia, 2010: Comparative assessment of genotoxicity of mineral water packed in polyethylene terephthalate (PET) and glass bottles, *water research* 44 (2010) 1462 – 1470
- DETZEL A., Böß A., 2006: Ökobilanzieller Vergleich von Getränkekartons und PET-Einwegflaschen, Endbericht, IFEU Heidelberg
- DIAMANTI-KANDARAKIS E., Bourguignon J.-P., Giudice L.C., Hauser R., Prins G.S., Soto A.M., Zoeller R.T., Gore A.C., 2009: Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement, *Endocrine Reviews*, Vol 30(4), pp 293-342
- EFSA, 2010a: Scientific Opinion on the safety of sucrose esters of fatty acids prepared from vinyl esters of fatty acids and on the extension of use of sucrose esters of fatty acids in flavourings, *EFSA Journal* 8(3): 1512
- EFSA, 2010b: Scientific Opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A, *EFSA Journal*; 8(9): 1829
- EHLERT K.A., Beumer, Groot, 2008: Migration of bisphenol A into water from polycarbonate baby bottles during microwave heating. *Food Additives & Contaminants Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment* Vol. 25, no. 7, 904-910
- FDA, 2010: Update on Bisphenol A for Use in Food Contact Applications: January 2010, Food and Drug Administration, Rockville, MD.
- FELLINGER Rupert, 2002: Glas der gesunde Packstoff. Wechselwirkungen unterschiedlicher Packstoffe mit dem Füllgut und der Umgebung, Oekoconsult, Wien
- Food Safety Commission, 2005: Evaluation Report of Food Additives- Acetaldehyde, July 2005
- FOODNAVIGATOR.com, 2011: Consumers fear the packaging - a BPA alternative is needed now, <http://www.foodnavigator.com/Financial-Industry/Consumers-fear-the-packaging-a-BPA-alternative-is-needed-now>, Download 24.02.2011
- FRANZ R., Mauer A., Welle F., 2004: European survey on post-consumer poly(ethyleneterephthalate) (PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET, *Food Additives and Contaminants*, Vol. 21(3), pp. 265-286, doi:10.1080/02652030310001655489

- FRANZ R., Welle F., 2009 Can migration of endocrine disruptors from plastic bottles be the cause of estrogenic burden recently determined in bottled mineral water? Deutsche Lebensmittelrundschau, 2009, Vol 105(5), pp 315-318
- FRANZ Roland, 2010: Nano-Anwendungen in der Lebensmittelverpackung, Präsentation, LGL - München, 13.12.2010
- FRANZ Roland, Welle Frank, 2008: SiO_x Layer as a Functional Barrier of PET bottles towards Potential Contaminants from Post-consumer Recycled PET, Food Additives & Contaminants: Part A, Vol. 25(6), pp. 788-794
- GARBAN Z., Gabriela Garban, G.-D. Ghibu, C. Baltă, Adina-Elena Avacovici, Elisabeta-Mihaela Mitroi, L. Miclău, 2010: Xenobiochemistry at the interface of packaging materials-food. Note I. Packaging materials and specific interactions in vivo, Journal of Agroalimentary Processes and Technologies, 16 (2), 265-275
- GRÖLL S., Engelhardt U.H., 2009: Identifizierung estrogen wirksamer Substanzen in Quellwässern - ein Kooperationsprojekt zwischen LAVES und TU Braunschweig, Präsentation, wissenschaftliches Kolloquium " Östrogen wirksame Stoffe in Mineralwasser und Rohwasser", LAVES - LI Braunschweig, 22.04.2009
- HALDEN Rolf U., 2010: Plastics and Health Risks, Annual Review of Public Health, Vol. 31: 179-194
- HAMMER Daniela, 2008: Beurteilung der Qualität von österreichischen Mineralwässern, Diplomarbeit an der Universität Wien
- HANSEN Claus, Alexandra Tsirigotaki, Søren Alex Bak, Spiros A. Pergantis, Stefan Stürup, Bente Gammelgaard and Helle Rüz Hansen, 2010: Elevated antimony concentrations in commercial juices, Journal of Environmental Monitoring, 2010, 12, 822-824
- HELL Elfriede, 2010: Fast wie neu – Pet Bottle to Bottle Recycling, Brauindustrie 11/2010, pp. 100-102
- IPCS, 2002: Global Assessment of the State-of-the-Science of Endocrine Disruptors, World Health Organization, Geneva, Switzerland
- KERESZTES Szilvia, Enikő Tatár, Victor G. Mihucz, István Virág, Cornelia Majdik, Gyula Záray, 2009: Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water, Science of the Total Environment 407, 4731–4735
- KONSUMENT, 2009: „Überflüssige Belastung“, Konsument 8/2009
- KRACHLER Michael, 2010: Schwermetalle in der Umwelt, Chemie unserer Zeit, 44, pp. 50-61

- KRÜGER Martina, Theis Stefanie, Kunze Sybille, Detzel Andreas, 2010: Ökobilanzielle Untersuchung verschiedener Verpackungssysteme für Bier, Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH (IFEU), Heidelberg
- LABOR FÜR RÜCKSTANDSANALYTIK BREMEN GMBH, 2009: Prüfbericht 909546-1, 23.09.2009
- LABOR FÜR RÜCKSTANDSANALYTIK BREMEN GMBH, 2010: Prüfbericht 1001040-1, 04.02.2010
- LACHENMEIER, Dirk. W., Michaela Uebelacker, Kerstin Hensel, Jürgen Rehm, 2010: Acetaldehyd in der menschlichen Ernährung: Ein unterschätzter Krebsrisikofaktor, DLR, Jänner 2010, 106. Jahrgang, pp. 30-35
- LEITNER, Erich, Nina Haar, Werner Pfannhauser, 2001: Acetaldehyd in PET-Flaschen. Analytische und Sensorische Untersuchungen von Proben im Handel, TU-Graz
- MARSH Kenneth, Bugusu Betty, 2007: Food Packaging - Roles, Materials, and Environmental Issues, Journal of Food Science, Vol. 72(3), pp. 39-55
- MAUER Alexandra, Frank Welle, 2008: „Investigation of the acetaldehyd content of PET raw materials, PET preforms and PET bottles“, Fraunhofer Institut Verfahrenstechnik und Verpackung
- MUNCKE Jane, 2009: Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source?, Science of the Total Environment 407 (2009), pp.4549-4559
- MYERS J.P., vom Saal F.S., 2008: Time to Update Environmental Regulations. Should public health standards for endocrine-disrupting compounds be based upon sixteenth century dogma or modern endocrinology?, San Francisco Medicine Vol 81(1) 2008, pp 30-31
- MYERS J.P., Zoeller R.T., vom Saal F.S., 2009: A Clash of Old and New Scientific Concepts in Toxicity, with Important Implications for Public Health. Environ Health Perspect Vol 117, pp 1652-1655, doi:10.1289/ehp.0900887
- ÖKOTEST 2002: „Natürliche Mineralwässer und Babywässer – Ein trübes Ergebnis“, Heft 2, 2002
- ORZINSKI Martin, 2007: Untersuchung der Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch barriereverbesserte Kunststoffflaschen und ihre messtechnische Erfassung, Technische Universität Berlin
- ÖSTERREICHISCHES LEBENSMITTELBUCH, 2008: IV. Auflage, Codexkapitel B 17 Abgefüllte Wässer, Veröffentlicht mit Erlass GZ: BMGFJ-75210/0011-IV/B/7/2008 vom 16.6.2008

- PERIĆ-GRUJIĆ Aleksandra, Radmanovac Aleksandar, Stojanov Aleksander, Pocajt Viktor, Ristić Mirjana, 2010: The influence of PET containers on antimony concentration in bottled drinking water, *Hemijaska industrija*, 64 (4), 305-310
- PINTO B., Reali D., 2009: Screening of estrogen-like activity of mineral water stored in PET bottles, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, Vol. 212(2), pp 228-232, doi: 10.1016/j.ijheh.2008.06.004
- PLINKE Eckhard, Schonert Marina, Meckel Hermann, Detzel Andreas, Giegrich Jürgen, Fehrenbach Horst, Ostermayer Axel, Schorb Achim, Heinisch Jürgen, Luxenhofer Klaus, Schmitz Stefan, 2000: Ökobilanz für Getränkeverpackungen II, Umweltbundesamt, Berlin
- PRS, 2006: Faktenblatt „Systemkonformität PRS – AA Blocker“, Verein PRS Pet-Recycling Schweiz
- RICHTLINIE 2011/8/EU DER KOMMISSION vom 28.01.2011 zur Änderung der Richtlinie 2002/72/EG hinsichtlich der Berschänkung der Verwendung von Bisphenol A in Säuglingsflaschen aus Kunststoff
- SAX Leonard, 2010a: Polyethylene Terephthalate May Yield Endocrine Disruptors, *Environmental Health Perspectives* 118/4
- SAX Leonard, 2010b: Polyethylene Terephthalate: Sax Responds, *Environ Health Perspect* 118:A197-A197, doi:10.1289/ehp.1001986R
- SCIENTIFIC COMMITTEE ON FOOD, 1998: Opinion of the Scientific Committee on Food on an additional list of monomers and additives for food contact materials, adopted 18 September 1998
- SHOTYK William, Michael Krachler, Bin Chen, 2006: Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers, *Journal of Environmental Monitoring*, 2006, 8, 288-292
- SHOTYK William, Michael Krachler, 2007: Contamination of Bottled Waters with Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Increases upon Storage, *Environmental Science & Technology*, 2007, 41, 1560-1563
- SIEGMUND Barbara, Derler Karin, Pfannhauser Werner, 2003: Chemical and sensory effects of glass and laminated carton packages on fruit juice products - Still a controversial topic, *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, Vol. 37(4), pp. 481-488, <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2003.11.005>
- THIELE Ulrich K., 2006: Polyester Catalysts: A Critical Analysis of Current Technology and Available Alternatives”, *The European PET-Conference*, 11.-12. October 2006, Barcelona

- VANDENBERG Laura N., Maricel V. Maffini, Carlos Sonnenschein, Beverly S. Rubin, and Ana M. Soto, 2009: Bisphenol A and the great divide: A Review of Controversis in the Field of Endocrine Disruptors, *Endocrine Reviews*, 30(1):75–95
- VANDENBERG Laura N., Chahoud Ibrahim, Heindel Jerrold J., Padmanabhan Vasantha, Paumgarten Francisco J.R., Schoenfelder Gilbert, 2010: Urinary, Circulating, and Tissue Biomonitoring Studies Indicate Widespread Exposure to Bisphenol A, *Environmental Health Perspectives* 118(8): 1055–1070, doi: 10.1289/ehp.0901716
- VASAMI Ralph, 2010: Polyethylene Terephthalate and Endocrine Disruptors, *Environ Health Perspect* 118:A196-A197, doi:10.1289/ehp.1001986
- 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
- VERORDNUNG (EG) Nr. 282/2008 DER KOMMISSION, vom 27. März 2008 über Materialien und Gegenstände aus recyceltem Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 2023/2006
- VERORDNUNG (EU) Nr. 10/2011 DER KOMMISSION, vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- WAGNER M., Oehlmann J., 2009: Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles, *Environmental Science and Pollution Research* Vol 16(3), pp 278-286, doi: 10.1007/s11356-009-0107-7
- WAGNER M., Oehlmann J., 2010: Endocrine disruptors in bottled mineral water: Estrogenic activity in the E-Screen, *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, Article in Press, doi:10.1016/j.jsbmb.2010.10.007
- WELLE Frank, Roland Franz, 2011: Migration of antimony from poly(ethylene terephthalate) bottles into beverages, *Fraunhofer Institut for Process Engineering and Packaging (IVV)*, January 2011
- WELLE, Frank, 2007: Lebensmittelverpackungen, *Chemie unserer Zeit*, 41, 96-106
- WELLMITZ Jörg, Dr. Michael Gluschke, 2005: Leitlinie zur Methodvalidierung, *Umweltbundesamt Berlin*
- WESTERHOFF Paul, Panjai Prapaipong, Everett Shock, Alice Hillaireau, 2008: Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, *Water Research* 42, pp.551-556
- WÖLFLE, 2010: *BfR-Forum für Verbraucherschutz*, 28.10.2010

WONG Kwok Onn, Leo Lay Woon, Seah Huay Leng, 2005: Dietary exposure assessment of infants to bisphenol A from the use of polycarbonate baby milk bottles. Food Additives & Contaminants, Vol. 22, no. 3, pp. 280-288

YANAGIBASHI Yasuo, (undatiert): Overview of drinking water quality management in Japan, <http://www.nilim.go.jp/lab/bcg/siryou/tnn/tnn0264pdf/ks0264011.pdf>, Download 16.02.2011

Anhang

Studien zu Kontaminationen mit hormonartiger Wirkung bei Mineralwässern

Wagner und Oehlmann, 2009; Wagner und Oehlmann, 2010

In zwei aktuellen Studien (Wagner und Oehlmann, 2009; Wagner und Oehlmann, 2010) untersuchten Wissenschaftler der Goethe-Universität Frankfurt Mineralwasser aus Glasflaschen, PET-Flaschen und Verbundkarton auf estrogenähnliche Wirkungen. In beiden Untersuchungen zeigte sich bei etwa 60 % der untersuchten Wässer eine estrogenähnliche Wirkung.

Die Forscher vertreten die Hypothese, dass die Migration endokriner Disruptoren aus der Verpackung eine wesentliche Ursache für die hormonartige Wirkung ist¹¹.

In der ersten Studie (Wagner und Oehlmann, 2009) wurden Experimente mit Zellkulturen (in vitro), sowie mit Schnecken (in vivo) durchgeführt: Die Untersuchung mit genetisch veränderten Hefezellen (mit humanem Estrogen-Rezeptor) ergab bei 12 von 20 Produkten eine signifikant erhöhte estrogene Aktivität. Im Mittel über alle Proben wurde eine Aktivität von 18 ng/l EEQ gemessen (EEQ: Äquivalente Menge des natürlichen Hormons 17 β -Estradiol, das die gleiche estrogene Wirkung in vitro hätte). Der höchste gemessene Wert betrug 75,2 ng/l (gemessen bei einer PET-Einweg-Flasche).

Vier der untersuchten Wässer wurden sowohl in Glas- als auch PET-Flaschen abgefüllt. Bei drei Produkten war die estrogene Wirkung der Wässer aus PET-Einwegflaschen leicht aber nicht signifikant höher als bei dem gleichen Produkt aus der Glasflasche. Wobei bei einem dieser Produkte zusätzlich auch eine PET-Mehrwegflasche untersucht wurde, welche keine erhöhte estrogene Wirkung im Vergleich zum Wasser in der Glasflasche zeigte. Im vierten Fall waren die Werte der Wässer aus PET- und Glasflasche gleich hoch, hierbei handelte es sich bei der PET-Flasche ebenfalls um eine Mehrwegflasche.

Die Studienautoren interpretieren ihre Ergebnisse als Hinweis darauf, dass die estrogene Wirkung durch endokrin wirksame Substanzen verursacht wird, die sich aus der Kunststoffverpackung ins Wasser lösen. Diese Schlussfolgerung wird jedoch scharf kritisiert (BfR 2011) da die Ergebnisse keine signifikanten Unterschiede zwischen den in PET- und in Glasflaschen abgefüllten Wässern des gleichen Herstellers erkennen lassen. Die Unter-

¹¹ Die Publikationen enthalten keine Angaben zum Material der Verschlusskappen sowie zum Kohlensäuregehalt der untersuchten Wässer. Zur genauen Zusammensetzung der Verschlusskappen lagen keine Informationen vor. Es wurden Wässer mit und ohne CO₂ untersucht, ein Zusammenhang zwischen CO₂ und estrogener Aktivität war nicht festzustellen (persönliche Mitteilung M. Wagner, 2011)

schiede in der estrogenen Wirkung zwischen den Produkten verschiedener Hersteller sind deutlich größer. So liegt der höchste gemessene Wert (75,2 ng/l EEQ) einer PET-Flasche nur geringfügig über dem des gleichen Produkts in der Glasflasche (73,0 ng/l EEQ), während alle anderen gemessenen Werte unabhängig von der Verpackung deutlich niedriger liegen (< 42 ng/l EEQ). Zwar ist die durchschnittliche estrogenen Wirkung aller untersuchter Wässer in PET-Flaschen etwa doppelt so hoch wie die durchschnittliche Wirkung aller untersuchter Wässer in Glasflaschen, jedoch ergibt sich dieser Unterschied vor allem aus den großen Unterschieden zwischen den Wässern der Abfüller, die nur in PET-Flaschen abfüllen und derer, die nur in Glasflaschen abfüllen. Dass Migrationen aus der Verpackung die Hauptursache für die gemessene estrogenen Wirkung ist, lässt sich aus diesen Ergebnissen jedenfalls nicht ableiten.

In einem weiteren Experiment züchteten Wagner und Oehlmann (2009) Schnecken in PET- und Glasflaschen. Die Flaschen wurden mit einer Kulturlösung gefüllt, wodurch Einflüsse einer hormonellen Belastung des Quellwassers oder aus dem Abfüllprozess ausgeschlossen werden konnten. Der Versuch zeigte, dass die Schnecken in den PET-Flaschen eine signifikant höhere Anzahl an Embryonen produzierten als in den Glasflaschen. Die Ergebnisse aus dem Schneckentest korrelierten allerdings nicht immer mit der Analyse der gleichen Flaschen im Hefezellkulturexperiment (z. B. eine Flasche mit hoher Reproduktionssteigerung im Schneckentest und sehr geringer estrogenen Wirkung im Zellkulturtest). Ob die Ergebnisse dieses Tests ausschließlich auf die Wirkung östrogenartiger Substanzen zurückzuführen sind, oder ob auch unterschiedliche Lebensbedingungen der Schnecken in den PET- und Glasflaschen (z.B. Adsorptionseffekte an der Flaschenwand) die Reproduktionsrate beeinflussen ist derzeit nicht gesichert (Bfr 2011).

In einer weiteren Studie (Wagner und Oehlmann, 2010) untersuchten die Forscher die estrogenen Wirksamkeit der Mineralwässer mit einem Zellkultursystem menschlicher Brustkrebszellen (MCF7, E-Screen).

Untersucht wurden dabei Wässer aus Deutschland, Frankreich und Italien in den Verpackungen aus Glas (5 Produkte), PET (12) und Verbundkarton (1). Bei 61,1 % der untersuchten Wässer wurde eine estrogenen Wirksamkeit festgestellt. Von fünf Herstellern wurde das gleiche Produkt sowohl in der PET-Flasche als auch in der Glasflasche analysiert. Die Wässer zweier Hersteller zeigten dabei unabhängig von der Verpackung keine estrogenen Wirksamkeit, bei den anderen drei Herstellern war die estrogenen Wirksamkeit der Wässer in der PET-Flasche signifikant höher als in der Glasflasche. Das Wasser im Verbundkarton zeigte ebenfalls eine hormonelle Wirksamkeit¹². Die durchschnittliche estrogenen Wirksamkeit aller Wässer in dieser Studie betrug $3,33 \pm 0,30$ pg/l EEQ (Maximum $12,2 \pm 3,57$ pg/l EEQ) und ist damit um mehr als den Faktor 1.000 niedriger als in der ersten Studie. Als Ursache dafür vermuten die Forscher methodische Probleme wie z. B. die eingeschränkte

¹² Da das Wasser dieses Herstellers nicht in anderen Verpackungsformen verfügbar war, lassen sich jedoch keine Schlüsse ziehen, ob die hormonell wirkenden Substanzen aus der Verpackung stammen.

Extrahierbarkeit estrogenartiger Stoffe aus dem Wasser¹³ und damit verbundene unterschiedliche Sensitivitäten der verwendeten Testsysteme.

Pinto und Reali, 2009

Pinto und Reali (2009) untersuchten ebenfalls Mineralwässer mit einer Hefezellkultur. Die estrogenen Wirksamkeit der Wässer entsprach 0,9-23,1 ng/l EEQ und liegt damit niedriger als die Ergebnisse des Hefezellkulturexperiments der Universität Frankfurt (bis zu 75,2 ng/l, durchschnittlich 18 ng/l EEQ).

Böhmler et al., 2006 und Folgeuntersuchungen

Untersuchungen zur Estrogenität von Trinkwasser, Mineral- und Tafelwässern mittels E-Screen-Test wurden auch bereits vom Niedersächsischen Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES) durchgeführt (Böhmler et al., 2006). Die Wässer wurden im E-Screen getestet (Brustkrebszellen). Die Trinkwasserproben zeigten durchwegs keine signifikante estrogenen Wirksamkeit. Bei den Mineral- und Tafelwässern wurden 8 von 37 Proben als estrogen wirksam eingestuft: PET: 20 Proben negativ, 7 positiv, Glas: 1 negativ, 1 positiv, Getränkeverbundkarton: 7 negativ, 1 "verdächtig" (leicht erhöhte estrogenen Wirksamkeit)¹⁴. Es zeigte sich jedoch, dass auch die Quellwässer (vor der Abfüllung) teilweise bereits eine estrogenen Wirksamkeit zeigten, weshalb es die AutorInnen für unwahrscheinlich halten, dass ein Übergang von estrogenartigen Substanzen aus der Verpackung eine bedeutende Rolle spielt. Jedenfalls kann dieser nicht die ausschließliche Ursache für die gemessene estrogenen Wirkung sein. Bei einem Mineralwasser in einer Grünglasflasche wurde allerdings eine deutliche Erhöhung der estrogenen Potenz mit fortschreitender Lagerung beobachtet.

In einer Kooperation mit der TU Braunschweig arbeitet das LAVES derzeit an der Identifizierung der estrogen wirksamen Substanzen in den positiv getesteten Brunnenwässern (Gröll und Engelhardt, 2009; Böhmler et al., 2009). Verpackte Wässer werden in der Untersuchung nicht berücksichtigt. Bei der Untersuchung konnten noch keine für die estrogenen Wirkung verantwortlichen Substanzen eindeutig identifiziert werden. Die Ergebnisse deuten

¹³ Die Forscher testeten in Vorversuchen für den E-Screen-Test unterschiedliche Methoden der Probenaufbereitung und zeigten, dass die Ergebnisse je nach Wahl der Methode sehr unterschiedlich ausfallen können. Die Forscher vermuten, dass nur ein Teil der hormonartigen Substanzen bei der Probenaufbereitung erfasst wird, während manche Stoffe z. B. aufgrund ihrer zu hohen Polarität oder aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit verlorengehen.

¹⁴ Die Ergebnisse wurden als Relativer Proliferationseffekt (RPE) angegeben:
 Relativer Proliferationseffekt (RPE): $PE - 1 (\text{Extrakt}) / PE - 1 (17\beta\text{-Estradiol}) \times 100$
 Proliferationseffekt (PE): max. Zellzahl (Extrakt) / Zellzahl (Negativkontrolle)
 Bewertung der Ergebnisse: RPE ≤ 10 %: negatives Ergebnis, RPE = 10-25 %: schwacher Agonist, RPE=25-80 %: partieller Agonist, RPE = 80-100 %: vollständiger Agonist

darauf hin, dass es sich um eine Substanz/ um Substanzen mit hoher Volatilität handeln dürfte. Der Phthalat- und Pestizidgehalt der Wässer dürfte keine bedeutende Rolle spielen.

Bopp et al., 2010

In einer Studie des CUVS Stuttgart (Bopp et al., 2010) wurden 18 Brunnenwässer (direkt von der Quelle) und jeweils 15 Abfüllungen dieser Wässer in Glas- und PET-Flaschen auf ihre estrogenen Aktivität untersucht. Die Untersuchung umfasste ein biologisches Testsystem (E-Screen) sowie eine instrumentelle Analytik, in der gezielt nach bekannten Xenöstrogenen oder strukturverwandten Verbindungen gesucht wurde. Alle Proben wurden im E-Screen als nicht estrogen wirksam eingestuft. Allerdings lag bereits die Nachweisgrenze in diesem Experiment mit 0,1 ng/l EEQ höher als die Ergebnisse aus anderen E-Screen-Tests¹⁵. Bei 33 Proben¹⁶ wurde eine leichte Änderung des Zellwachstums im Vergleich zur Blindkontrolle gemessen, die als Hinweis auf estrogen wirksame Substanzen in sehr niedrigen, laut den AutorInnen nicht bewertbaren Konzentrationen gedeutet werden¹⁷.

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Wässer bei sehr optimalen Lagerbedingungen untersucht wurden: Das Wasser war nach der Abfüllung nur 1-1,5 Wochen in den Flaschen gelagert, bei Temperaturen von 6°C (persönliche Mitteilung, Bopp 2011). Nach einigen Monaten wurde die instrumentelle Analytik wiederholt und zeigte bei einigen Substanzen einen deutlichen Anstieg der migrierten Mengen. Eine erneute Untersuchung auf die estrogenen Wirkung nach mehrmonatiger Lagerung wurde nicht durchgeführt.

In der instrumentellen Analytik wurden mehrere organische Verbindungen nachgewiesen¹⁸. Die ermittelten Konzentrationen liegen größtenteils unter 1 µg/l.

¹⁵ Wagner und Oehlmann (2010) wiesen Werte von bis zu 12,2 pg/l EEQ nach. Die Ergebnisse von Böhmler et al. (2006) sind nicht in EEQ angegeben, eine erneute Analyse der Rohdaten zeigt jedoch, dass die Ergebnisse ebenfalls im Bereich von pg/l EEQ liegen (Wagner und Oehlmann, 2010).

¹⁶ 14 von 18 Brunnenwässern, 11 von 15 Proben aus PET-Flaschen, 8 von 15 Proben aus Glasflaschen.

¹⁷ Diese entsprechen Konzentrationen im Bereich unterhalb von ca. 10-20 pg/l EEQ und wären damit im Bereich der Ergebnisse von Wagner und Oehlmann (2010).

¹⁸ 2-Aminobenzamid (bei PET-Flaschen, Additiv bei der PET-Flaschenherstellung),
2-Aminobenzonitril (Verwendungszweck unbekannt, möglicherweise im Zusammenhang mit Farbstoffen oder als NIAS bei PET-Herstellung),
4(H1)Chinazolinon (bei PET-Flaschen),
1(3H)-Isobenzofuranon (bei Glasflaschen mit Alu-Verschlüssen bestimmter Verschlusshersteller),
Di-iso-nonylphthalat (DINP) (bei Glasflaschen mit Alu-Verschlüssen bestimmter Verschlusshersteller),
Antioxidantien des IRGANOX-Typs (z. B. 2,4-Di-tert-butylphenol, 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dien-2,8-dion, Di-tert-butyl-benzochinon),
Citroflex A (Tributyl-acetylcitrat) (bei Glas-Flaschen mit Alu-Verschluss),
Tributylacnitrat (bei Glas-Flaschen mit Alu-Verschluss),
n-Butylcitrat (bei Glas-Flaschen mit Alu-Verschluss),
Butylhydroxytoluol (BHT) (bei Glasflaschen mit Alu-Verschlüssen bestimmter Verschlusshersteller),
1,2-Cyclohexandicarbonsäure-Diisononylester (DINCH) (in Glasflaschen mit Alu-Verschluss),
3,5-bis-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-phenylpropane-säure-methylester (in Glasflaschen mit Alu-Verschluss),
2-Phenylphenol,
Oleamid (in PET-Flaschen) und andere Fettsäureamide (in allen Flaschen, höhere Konzentrationen in Glasflaschen mit Alu-Verschlüssen bestimmter HerstellerInnen)

Höhere Werte wurden bei 4(1H)-Chinazolinon (bis zu 2 µg/l) und 2-Aminobenzamid (bis zu 17 µg/l) nachgewiesen. Bei den identifizierten Substanzen handelt es sich größtenteils um Kunststoffadditive und deren Abbauprodukte, die zum Teil durch Migration aus der Verpackung, aber auch durch andere Eintragswege (z. B. bei der Abfüllung verwendete Schläuche, Kunststoffverbindungen, -dichtungen) in das Wasser gelangen können. Bei den meisten Verbindungen besteht ein klarer Zusammenhang zur verwendeten Verpackung (Flasche bzw. Verschluss), was zeigt, dass für diese Verbindungen die Migration aus der Verpackung entscheidend ist. Dabei spielt nicht nur das Verpackungsmaterial (Glasflasche/PET-Flasche, Alu-Verschluss mit verschiedenen Dichtungen, Kunststoffverschluss mit/ohne Inlet), sondern auch die Herkunft (HerstellerIn) eine entscheidende Rolle²². Bei einigen Substanzen wurde mit erneuten Untersuchungen nach mehrmonatiger Lagerung über die Zeit ansteigende Konzentrationen nachgewiesen¹⁹, was wiederum ein klarer Hinweis für Migration aus der Verpackung ist. Auffallend ist, dass keine der identifizierten Substanzen in Wässern aus Glasflaschen mit Kunststoffverschluss (ohne Inlet) nachgewiesen wurde. Dies deutet darauf hin, dass die identifizierten Substanzen bei PET-Flaschen sehr wahrscheinlich aus dem PET-Material und nicht aus den Verschlüssen stammen, bei Glasflaschen jedoch aus den Verschlusskappen (Alu-Verschlüsse mit verschiedenen Dichtungsmaterialien werden bei PET-Flaschen nicht eingesetzt) und nicht aus dem Flaschenmaterial.

Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) informiert in einer Stellungnahme (BfR, 2011) zu hormonartigen Wirkungen von Mineralwässern über die bekannten toxikologischen oder hormonellen Wirkungen der von Bopp et al. (2010) identifizierten Substanzen. Nach Ansicht des BfR sowie der StudienautorInnen ist durch die nachgewiesenen Substanzen in den vorliegenden Konzentrationen nach dem derzeitigen Wissensstand keine nennenswerte estrogenische Wirkung zu erwarten, wenn auch zumindest für einzelne Substanzen begrenzte Hinweise auf endokrine Wirkungen vorliegen (z. B. BHT). Allerdings liegen für einen großen Teil der identifizierten Substanzen bisher keine Untersuchungen zu möglichen hormonaktiven Wirkungen vor, darunter auch 4(1H)-Chinazolinon und 2-Aminobenzamid, von denen die höchsten Konzentrationen gefunden wurden.

Da Xenoestrogene keine chemisch einheitliche Gruppe sind, ist es unwahrscheinlich, dass mit dem Untersuchungsansatz (Suche nach bekannten Xenoestrogenen und strukturverwandten Verbindungen) alle potentiellen Xenoestrogene in den Wässern vollständig erfasst wurden.

Kritik: Migrationstheoretische Überlegungen; Franz und Welle, 2009

Forscher des Fraunhofer Instituts für Verfahrenstechnik und Verpackung halten es für höchst unwahrscheinlich, dass die in den obigen Studien gemessene Estrogenität allein

¹⁹ 2-Aminobenzamid, 2-Aminobenzonitril, 4(1H)Chinazolinon, 1(3H)-Isobenzofuranon, DINP, BHT

durch einen Übergang von Stoffen aus der Verpackung in das Getränk verursacht sein kann (Franz und Welle, 2009). Sie argumentieren anhand eines migrationstheoretischen Modells, dass dafür im PET-Material oder in den Flaschenverschlüssen potentielle Xenoestrogene in Konzentrationen vorhanden sein müssten, die weit über den bisher bekannten Konzentrationen liegen (unter der Annahme, dass diese Stoffe 1.000-mal schwächer wirksam sind als 17 β -Estradiol, zum Vergleich: 4-Nonylphenol wirkt etwa um den Faktor 5.000 schwächer als 17 β -Estradiol, Bisphenol A um den Faktor 15.000). Wagner und Oehlmann (2010) bestätigen, dass die in ihren Studien gemessene Wirkung nicht durch einzelne bekannte endokrine Disruptoren aus der Verpackung verursacht werden kann, sehen darin jedoch keinen Widerspruch zur Überlegung, dass Migration aus der Verpackung eine Ursache für die estrogene Wirkung ist. Sie vertreten die Hypothese, dass die gemessene Estrogenität durch die kombinierte Wirkung mehrerer schwach estrogener Stoffe oder durch eine unbekannte Substanz mit sehr hohem estrogenen Wirkungspotenzial verursacht wird.

Phthalate in PET?

Zu den potentiellen Xenoestrogenen in Kunststoffen zählen beispielsweise Phthalate (Phthalsäureester, als Weichmacher eingesetzte Kunststoffadditive). Bei der Produktion des Stoffes PET werden jedoch keine Phthalate eingesetzt (Vasami, 2010). Die Migration von Phthalaten aus dem PET-Material trägt daher vermutlich höchstens einen geringen Teil zur gemessenen Hormonaktivität bei. Die Migration geringer Mengen an Phthalaten wurden allerdings in mehreren Studien nachgewiesen. Die Studien liefern jedoch keine genauen Informationen zur Herkunft dieser Phthalate. Sax (2010a, 2010b) erwähnt als mögliche Ursachen Phthalatkontaminationen von rezykliertem PET²⁰. Auch Phthalate in Verschlussmaterialien, Phthalatbelastungen der Quellwässer oder Kontaminationen bei der Produktion/Abfüllung sind denkbar. Casajuana und Lacorte (2003) fanden einen Anstieg an Phthalaten (DMP, DEP, 4-Nonylphenol, DBP, BPA, BBP, BADGE, DEHP²¹) im Wasser, das 10 Wochen in PET-Flaschen gelagert wurde²². Montuori et. al. (2008) fanden signifikant höhere Mengen an Phthalaten²³ (fast 20fach höhere Werte) in Wasser aus PET-Flaschen als aus Glasflaschen. Dabei wurden 71 Wässer untersucht, die sowohl in PET als auch in Glas abgefüllt wurden. In den Studien wird dargestellt, dass die gemessenen Phthalatbelastungen der Wässer aus PET-Flaschen zwar deutlich höher ist als bei Glasflaschen, aber dennoch so niedrig, dass nach dem derzeitigen Wissenstand eher von keiner

²⁰ Er bezieht sich dabei auf konventionelles Recycling, nicht auf „super-clean“-Recyclingverfahren (die in Österreich beim bottle to bottle Recycling angewendet werden).

²¹ Dimethylphthalat (DMP), Diethylphthalat (DEP), 4-Nonylphenol, Di-n-Butylphthalat (DBP), Bisphenol A (BPA), Butylbenzylphthalat (BBP), Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP, bei DEHP keine Angaben über Anstieg nach der Lagerung, da die Messergebnisse vor der Lagerung nicht verwertbar waren)

²² Zusätzlich wurde ein Wasser aus der Glasflasche untersucht, bei dem nach der Lagerung Spuren von DMP und DEP nachweisbar waren, sowie ein Anstieg an 4-Nonylphenol, alle anderen Stoffe waren bei der Glasflasche nicht nachweisbar. Da nur eine Wasserprobe aus der Glasflasche untersucht wurde lassen sich daraus keine allgemeinen Schlüsse für Glasflaschen ableiten.

²³ DEHP, DMP, DEP, Diisobutylphthalat (DiisoBP), DBP

wesentlichen Gesundheitsgefährdung auszugehen ist. Dies ist allerdings im Kontext zu sehen, dass die gesundheitlichen Auswirkungen von hormonell wirksamen Substanzen derzeit noch sehr kontroversiell diskutiert werden, vor allem in Bezug auf Langzeitbelastungen mit niedrigen Dosen und auf Wechsel- und Summenwirkungen unterschiedlicher hormonaktiver Substanzen.

Informationen zur Umweltpolitik

„Informationen zur Umweltpolitik“ werden in unregelmäßigem Abstand vom Institut für Wirtschaft und Umwelt der AK herausgegeben und behandeln aktuelle Fragen der Umweltpolitik. Sie sollen in erster Linie Informationsmaterial und Diskussionsgrundlage für an diesen Fragen Interessierte darstellen.

Bei Interesse an vergriffenen Bänden wenden Sie sich bitte an die Sozialwissenschaftliche Studienbibliothek der AK Wien.

- 130 *Landwirtschaft und Kulturlandschaft – Zur internationalen Diskussion*
Waltraud Winkler-Rieder, Dieter Pesendorfer, 1998
- 131 *Wegefreiheit im Wald – Umwelt im Interessenkonflikt*
Christine Podlipnig, Wolfgang Stock, 1998
- 132 *Abfallpolitik und Konsumenteninteressen – Nationale Erfahrungen im europäischen Vergleich – Künftige Regelungen für Altfahrzeuge und Elektroaltgeräte am Prüfstand*
Werner Hochreiter (Hrsg.), 1999
- 133 *Autoverwertung – Fallstudien zur Behandlung von Alt-Pkw in Autoverwertungsbetrieben*
Renate Gabriel, 1999
- 134 *Verkehrsentwicklung in Österreich. Verkehrsmengen und Emissionen auf wichtigen Straßen*
Österreichisches Institut für Raumplanung, 1999
- 135 *Verkehrslärmschutz in Österreich Maßnahmen und Aufwände im Vergleich je Verkehrsträger Schienen-, Straßen- und Luftverkehr*
Manfred T. Kalivoda 2000
- 136 *Verkehrslärmschutz in Österreich – Teil II Anteil des LKW-Verkehrs am Straßenverkehrslärmproblem*
Manfred T. Kalivoda, 2000
- 137 *Umweltfolgen von Gesetzen Ausländische Erfahrungen mit a priori-Abschätzungen – Möglichkeiten für Österreich?*
Ralf Aschemann, 1999
- 138 *Deregulierung im Umweltrecht Ein Überblick*
Christian Onz, 1999
- 139 *Arbeitnehmerbeteiligung am Umweltschutz Die ökologische Erweiterung der industriellen Beziehungen in der Europäischen Union*
Eckart Hildebrandt, Eberhard Schmidt (Hrsg.), 2000
- 140 *Wegefreiheit im Wald II Historische Entwicklung in Österreich Mit einem Anhang über das Betretungsrecht in Schweden, Schweiz und Deutschland*
Mario Offenhuber, 2000
- 141 *Verkehrsentwicklung und Schadstoffemissionen im Straßennetz von Wien*
Österreichisches Institut für Raumplanung, 2001
- 142 *Unternehmensverflechtungen in der österreichischen Entsorgungswirtschaft*
Klaus Federmair, 2001
- 143 *Werner Hochreiter, Christoph Streissler, Walter Hauer Lenkungswirkung und Verwendung des Altlastenbeitrags – Beiträge zur Umsetzung der Deponieverordnung und zur Reform der Altlastensanierung in Österreich.* 2001
- 144 *Umwelt und Beschäftigung Strategien für eine nachhaltige Entwicklung und deren Auswirkungen auf die Beschäftigung*
Oliver Fritz, Michael Getzner, Helmut Mahringer, Thomas Ritt, 2001
- 145 *Partizipation und Access to Justice im Umweltbereich – Umsetzung der Aarhus-Konvention in Österreich*
Michael Hecht, 2001
- 146 *Abfallpolitik zwischen Nachhaltigkeit und Liberalisierung – Das Projekt „Gesamtreform“ aus Arbeitnehmer- und Konsumentensicht*
Werner Hochreiter (Hrsg.), 2001

- 147 *Umwelt und Arbeit – Integrierter Umweltschutz; Innerbetriebliche Veränderung und Partizipation*
Beate Littig, Erich Grießler, 2001
- 148 *Kritik der Studie von PricewaterhouseCoopers über Wasserver- und Abwasserentsorgung*
David Hall, Klaus Lanz, 2001
- 149 *Soziale Nachhaltigkeit
Von der Umweltpolitik zur Nachhaltigkeit?*
Thomas Ritt (Hrsg.), 2002
- 150 *Wasser zwischen öffentlichen und privaten Interessen – Internationale Erfahrungen*
Wolfgang Lauber (Hrsg.), 2002
- 151 *Umwelthaftung – bitte warten.
Der Vorschlag der EU-Kommission zur Umwelthaftung – Wem nützt er wirklich?*
Werner Hochreiter (Hrsg.), 2002
- 152 *Das rechtliche Umfeld des Berichts von PricewaterhouseCoopers zur österreichischen Siedlungswasserwirtschaft*
Michael Hecht, 2003
- 153 *Internationaler Vergleich der Siedlungswasserwirtschaft*
Wilfried Schönböck et al., 2003
- 153/Band 1: *Länderstudie Österreich.* 2003
- 153/Band 2: *Länderstudie England und Wales.* 2003
- 153/Band 3: *Länderstudie Frankreich.* 2003
- 153/Band 4: *Überblicksdarstellungen Deutschland und Niederlande.* 2003
- 153/Band 5: *Systemvergleich vor europäischem und ökonomischem Hintergrund.* 2003
- 154 *Was kostet die Umwelt? GATS und die Umweltrelevanz der WTO-Abkommen*
Tagungsband, Wolfgang Lauber (Hrsg.), 2003
- 155 *Ausverkauf des Staates? Zur Privatisierung der gesellschaftlichen Infrastruktur*
Tagungsband, Wolfgang Lauber (Hrsg.), 2003
- 156 *Umweltschutz- und ArbeitnehmerInnenschutz- Managementsysteme*
Thomas Gutwinski, Christoph Streissler (Hrsg.), 2003
- 157 *Bestrafung von Unternehmen – Anforderungen an die kommende gesetzliche Regelung aus ArbeitnehmerInnen- und KonsumentInnen-sicht,*
Tagungsband, Werner Hochreiter (Hrsg.), 2003
- 158 *Was kostet die Umwelt? Wie umweltverträglich ist die EU?*
Tagungsband. 2004
- 159 *Schutz von Getränkemehrwegsystemen – Aufarbeitung fachlicher Grundlagen anlässlich der Aufhebung der Getränkeziele durch den Verfassungsgerichtshof*
Walter Hauer, 2003
- 160 *Soziale Nachhaltigkeit*
Beate Littig, Erich Grießler, 2004
- 161 *Der „Wasserkrieg“ von Cochabamba. Zur Auseinandersetzung um die Privatisierung einer Wasserversorgung in Bolivien*
Hans Huber Abendroth, 2004
- 162 *Hauptsache Kinder! Umweltpolitik für Morgen*
Tagungsband. 2004
- 163 *Verkehrsmengen und Verkehrsemissionen auf wichtigen Straßen in Österreich 1985 - 2003*
Österreichisches Institut für Raumplanung, 2004
- 164 *Einflußfaktoren auf die Höhe der Müllgebühren.* 2005
- 165 *Anteil des LKW-Quell-Ziel-Verkehrs sowie dessen Emissionen an gesamten Straßengüterverkehr in Wien*
Österreichisches Institut für Raumplanung, 2006
- 166 *Privatisierung des Wassersektors in Europa Reformbedarf oder Kapitalinteressen?*
Wolfgang Lauber (Hrsg.), 2006
- 167 *EU und Wasserliberalisierung*
Elisa Schenner, 2006
- 169 *REACH am Arbeitsplatz
Die Vorteile der neuen europäischen Chemikalienpolitik für die ArbeitnehmerInnen*
Tony Musu, 2006 (vergriffen)
- 170 *Feinstaub am Arbeitsplatz
Die Emissionen ultrafeiner Partikel und ihre Folgen für ArbeitnehmerInnen*
Tagungsband, 2006
- 171 *Luftverkehr und Lärmschutz
Ist-Stand im internationalen Vergleich
Grundlagen für eine österreichische Regelung*
Andreas Käfer, Judith Lang, Michael Hecht, 2006
- 173 *Welche Zukunft hat der Diesel?
Technik, Kosten und Umweltfolgen*
Tagungsband, Franz Greil (Hrsg.), 2007

- 174 *Umsetzung der EU-Umwelthaftungsrichtlinie in Österreich*
Tagungsband ergänzt um Materialien und Hintergrunddokumente zum Diskussionsprozess
Werner Hochreiter (Hrsg), 2007
- 175 *Klimaschutz, Infrastruktur und Verkehr*
Karl Steininger et.al., 2007
- 176 *Die Strategische Umweltprüfung im Verkehrsbereich*
Tagungsband, Cornelia Mittendorfer (Hrsg), 2008
- 177 *Die UVP auf dem Prüfstand*
Zur Entwicklung eines umkämpften Instruments
Tagungsband, Cornelia Mittendorfer (Hrsg), 2008
- 178 *Die Umsetzung der EU-Umgebungs-lärmrichtlinie in Österreich*
Tagungsband, Werner Hochreiter (Hrsg), 2008
- 179 *Feinstaubproblem Baumaschine*
Emissionen und Kosten einer Partikelfilternachschrüstung in Österreich. 2009
- 180 *Mehrweg hat Zukunft!*
Lösungsszenarien für Österreich im internationalen Vergleich
Tagungsband, Werner Hochreiter (Hrsg); 2010
- 181 *Siedlungswasserwirtschaft in öffentlicher oder privater Hand*
England/Wales, die Niederlande und Porto Alegre (Brasilien) als Fallbeispiele
Thomas Thaler, 2010
- 182 *Aktionsplanung gegen Straßenlärm – wie geht es weiter?*
Tagungsband, Werner Hochreiter (Hrsg), 2010
- 183 *Agrotreibstoffe – Lösung oder Problem?*
Potenziale, Umweltauswirkungen und soziale Aspekte
Tagungsband, Christoph Streissler (Hrsg), 2010
- 184 *Lkw-Tempolimits und Emissionen*
Auswirkungen der Einhaltung der Lkw-Tempolimits auf Autobahnen auf Emissionen und Lärm. 2011