



**Organozinnverbindungen
im Hausstaub von Wohnungen**

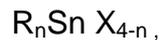
Erstellt vom

Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit,
Sachgebiet Umweltmedizin
Veterinärstr. 2; D-85764 Oberschleißheim

Stand Dezember 2005

Einführung

Organozinnverbindungen (OZV) wurden erstmals 1852 durch E. Frankland und C. Löwig synthetisiert. Es handelt sich bei dieser Substanzklasse um Derivate des vierwertigen Zinns, die durch die Anwesenheit mindestens einer kovalenten Kohlenstoff-Zinn-Bindung gekennzeichnet sind. Ihre Struktur lässt sich mit folgender Formel allgemein beschreiben



wobei es sich bei dem Substituenten R um eine Alkyl- oder Arylgruppe handelt, bei Sn um das zentrale Zinnatom und bei X um organische oder anorganische Reste. Die Anzahl und das Verhältnis der am Zinn gebundenen organischen Substituenten und anorganischen Gruppen hat einen wesentlichen Einfluss auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften und biologischen Wirkungen und bestimmt auch in hohem Maße die verschiedenen Einsatzgebiete. Bei den zinnorganischen Verbindungen, die von technischer Bedeutung sind, treten im Wesentlichen als R entsprechende Methyl-, Butyl-, Octyl und Phenylgruppen auf. Als Anionen liegen üblicherweise Chloride, Fluoride, Oxide, Hydroxide, Carboxylate oder Thiolate vor. Von Bedeutung sind und messtechnisch bestimmt werden insbesondere Monobutylzinn (MBT), Dibutylzinn (DBT), Tributylzinn (TBT), Monooctylzinn (MOT), Dioctylzinn (DOT) und Triphenylzinn (TPT).

Unter den üblichen Umweltbedingungen handelt es sich bei den OZV um nur wenig flüchtige Verbindungen, die stark an Partikel adsorbieren und praktisch unlöslich in Wasser sind [KEMI 2000].

Von den verschiedenen OZV werden vor allen Dingen die mono-, di- und trisubstituierten Verbindungen eingesetzt. Insbesondere die mono- und disubstituierten werden in großem Umfang als Wärme- und Lichtstabilisator bei der Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC) verwendet. Darüber hinaus kommen sie als Katalysator im Herstellungsprozess von Polyurethanschäumen, Silikondichtungen und bei der Vergütung von Glasoberflächen industriell zum Einsatz. Vor diesem Hintergrund muss z.B. in allen PVC-Produkten, in Wasserleitungen aus Plastik, in Verpackungsmaterialien, in Polyurethanschäumen und in vielfältigen anderen Verbraucherprodukten mit ihrer Anwesenheit gerechnet werden. Darüber hinaus werden OZV auch in industriellen und landwirtschaftlichen Pestiziden, in

Oberflächendesinfektionsmitteln, sowie als Schutzmittel für Holz, Papier und Textilien eingesetzt.

Weltweit ist der Einsatzbereich von trisubstituierten OZV (wesentlich Tributylzinnnoxid [TBTO] und Tributylzinnmethacrylat). Sie werden als Antifoulingmittel den Farben für Schiffsanstriche zugesetzt und haben so zu einer Belastung des aquatischen Ökosystems geführt [WHO 1990, US-EPA 2002]. Mittlerweile ist die Verwendung von zinnorganischen Verbindung als Antifoulingfarben verboten [GefStoffV 2004; EU 2004].

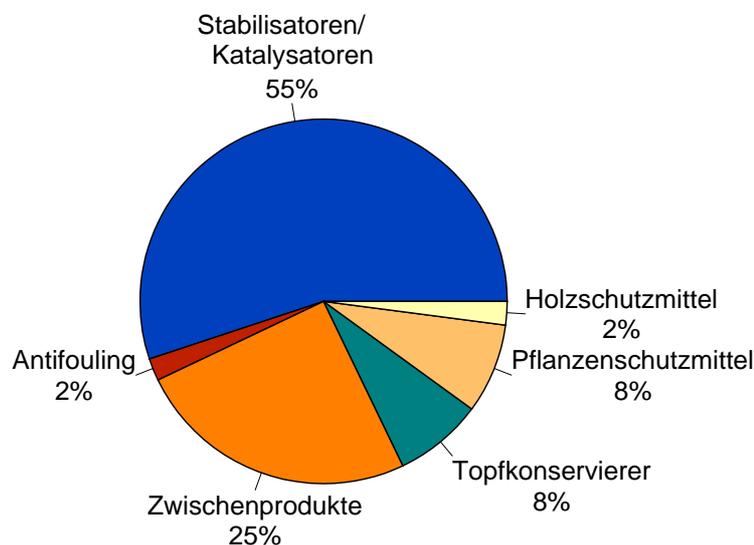


Abb. 1: Verwendungsbereiche zinnorganischer Verbindungen

Bei der Einschätzung des Verbrauchs fällt auf, dass in Europa jährlich ca. 16.000 t als PVC-Stabilisator und bis zu 1.650 t als Katalysator in Industrieprozessen eingesetzt werden. Dies entspricht ca. 67 % bzw. 8 % des Gesamtverbrauchs an zinnorganischen Verbindungen. Ca. 20 % werden im Biozideinsatz verbraucht und ca. 5 % in Konservierungsmitteln sowie in anderen Anwendungen [US-EPA 2002].

Der toxischen Wirkung der OZV liegen Störungen des Zellstoffwechsels (z.B. der oxidativen Phosphorylierung) zugrunde.

Die akute Toxizität bei oraler und dermaler Applikation ist im Tierexperiment gering bis mäßig ausgeprägt (in Abhängigkeit von der Tierspezies für DBT z.B. bei 58 - 5.480 mg/kg Körpergewicht), wobei lokale Effekte im Sinne von Augen- und Hautreizungen unmittelbar am Kontaktort beschrieben sind [WHO 1990, WHO 1999a und b, KEMI 2000]. Toxikologisch fallen die technisch in großem Umfang eingesetzten OZV vor allen Dingen wegen ihrer Immuntoxizität auf. Diese Wirkungen treten insbesondere bei den Di- und Trialkylzinn- und Triphenylzinnverbindungen auf. Der kritische Endpunkt ist dabei das zelluläre Immunsystem, indem es zu einem Abfall der Lymphozytenzahlen im Thymus und in den peripheren Lymphorganen und zur Hemmung der Lymphozytenbildung kommt. OZV wie DBT, TBT, DOT und TPT scheinen dabei einen gleichgerichteten, additiven Effekt zu besitzen. Als Schlüsselstudie zur Untersuchung der immuntoxischen Effekte liegt ein Langzeitexperiment an Ratten vor, denen Tributylzinnoxid zugefüttert wurde [Vos et al. 1990]. In dieser Studie wurden immunsuppressive Effekte anhand einer IgE-Reduktion und einer Zunahme von *Trichinella spiralis*-Larven in der Muskulatur beschrieben. Auf der Basis dieser Studie hat die WHO einen NOAEL (No observed adverse effect level) von 25 µg/kg Körpergewicht abgeleitet. Unter Anwendung eines Unsicherheitsfaktors von 100 ergibt sich somit ein TDI (tolerable daily intake) von 0,25 µg/kg Körpergewicht [WHO 1999b]. Methyl- und Ethylzinnverbindungen besitzen zudem eine ausgeprägte Neurotoxizität.

Aus ökotoxikologischer Sicht liegt der Fokus bei den Umweltrisiken im Gebrauch von OZV als Antifoulingmittel in Schiffsfarben (insbesondere Butylzinnverbindungen). Für das Tributylzinn ist aus der wissenschaftlichen Literatur bekannt, dass es eine hormonelle Wirkung im Organismus besitzt. Dies führt z.B. bei Schnecken und Muscheln über eine Erhöhung des Testosteronspiegels zu einer Maskulinisierung (Imposex) [Fent 1996]. Aus in-vitro-Untersuchungen ist bekannt, dass Butylzinnverbindungen die Cytochrom-P450-Aromatase- und die 5 α -Reduktaseaktivität hemmen und hierüber einen unmittelbaren Einfluss auf den Hormonmetabolismus im Organismus ausüben könnten [Doering et al. 2002].

Belastungssituation von Hausstäuben in Innenräumen

Während sehr viele Messergebnisse im aquatischen Ökosystem verfügbar sind (insbesondere zu TBT), gibt es nur begrenzt Informationen über die Belastung von

Innenräumen. In der Abbildung 2 sind die in der wissenschaftlichen Literatur verfügbaren Ergebnisse zu Hausstaubuntersuchungen auf MBT und DBT zusammengestellt. Es fällt die große Spannweite der Ergebnisse auf. Dies ist zum Teil auf die unterschiedlichen Methoden der Probengewinnung und der Probenvorbereitung (z.B. Sieben auf verschiedene Staubfraktionen) zurückzuführen. Zudem besitzt der Hausstaub selbst eine sehr inhomogene Struktur und die Kontamination ist in hohem Maße abhängig von den konkreten Randbedingungen des Probenahmeortes (z.B. Art, Alter und Zustand des Bodenbelages, den Reinigungsaktivitäten und der Nutzung).

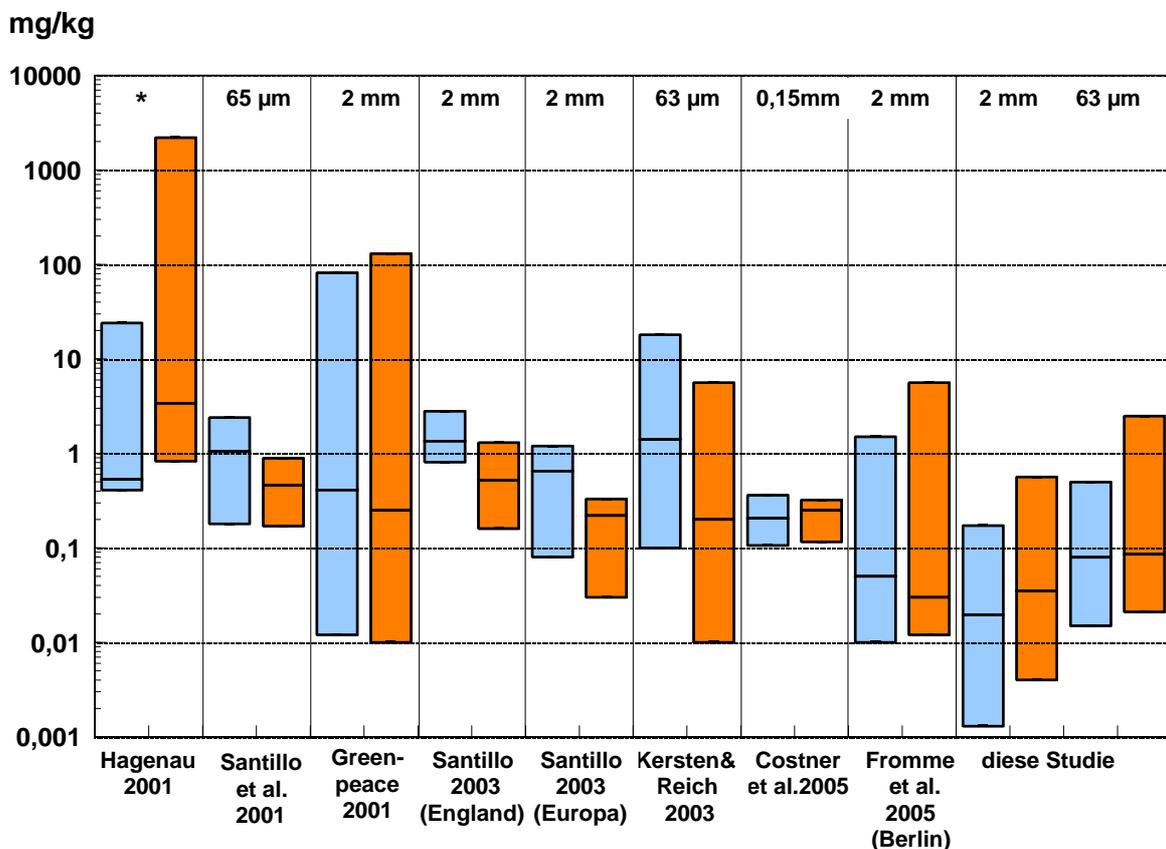


Abb. 2: Spannweite und Median der Belastung von Hausstäuben mit OZV (helle Balken: Monobutylzinn; dunkle Balken: Dibutylzinn)

Die in allen Untersuchungen am häufigsten nachgewiesenen OZV waren MBT, DBT und MOT. In der Zeit von 1998 bis 2000 untersuchten Kersten & Reich (2003) 50 Hamburger Wohnungen und fanden Spannweiten von 0,1 bis 18,0 mg/kg MBT (Mediane 1,4 mg/kg) und 0,01 bis 5,6 mg/kg DBT (Median 0,2 mg/kg). In 28 Berliner Wohnungen wurden Gehalte zwischen 0,01 und 1,5 mg/kg MBT (Median: 0,05

mg/kg) und 0,01 und 5,6 mg/kg DBT (Median 0,03 mg/kg) beobachtet [Fromme et al. 2005]. Die Gesamtgehalte aller Organozinnverbindungen betragen in der Berliner Untersuchung 7,2 mg/kg und in Hamburg ca. 25 mg/kg. Sehr hohe Gehalte zwischen 1,3 und 2.222 mg/kg sind in einer Studie in 33 süddeutschen Wohnungen ermittelt worden [Hagenau 2001]. Hier wurden die Proben mittels eines Staubsaugers mit einem speziellen Filtersystem genommen, was unter Umständen die Höhe der Kontamination erklärt.

Zielstellung der bayerischen Untersuchung

Im Rahmen einer umschriebenen Untersuchung, die gemeinsam mit dem Zentrallabor Chemie des ADZ-Süd im LGL durchgeführt wurde, sollten zuerst aus dem Staubsaugerbeutel unterschiedliche Staubfraktionen gewonnen werden. Hierzu wurde einmal der Staub direkt aus dem Beutel (nur z.B. von groben Partikeln und Haaren befreit) und die Fraktion nach Siebung auf 63 µm zur Untersuchung hergestellt. Im Anschluss wurden folgende OZV bestimmt: Monobutylzinn (MBT), Dibutylzinn (DBT), Tributylzinn (TBT), Monoöctylzinn (MOT) und Dioctylzinn (DOT). Ziel war es, einen ersten Eindruck von der Belastungssituation bayerischer Wohninnenräume zu erhalten und darüber hinaus unterschiedliche Probenvorbereitungstechniken miteinander zu vergleichen. Darüber hinaus sollte geklärt werden, ob eine Erweiterung der Untersuchung (z.B. größere Untersuchungsanzahl, andere Innenräume) sinnvoll sein könnte.

Ergebnisse der bayerischen Untersuchung

Die Ergebnisse der bayerischen Studie sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In der 63 µm-Fraktion ergab sich für die Summe der OZV ein Median von 308 µg/kg (Spannweite: 77-3.044 µg/kg) und in der 2 mm-Fraktion ein Median von 135 µg/kg (Spannweite: 31-839 µg/kg). Wesentlichen Anteil an der Gesamtbelastung hatten das MBT und das DBT. Für Wohnungen mit PVC-Fussböden (N=6) zeigte sich für die Summe der OZV in der 63 µm-Fraktion ein Median von 1.399 µg/kg und in der 2 mm-Fraktion von 359 µg/kg, während in den 14 Wohnungen ohne PVC-Anwendungen die Mediane bei 241 µg/kg (63 µm) bzw. 90 µg/kg (2 mm) deutlich niedriger lagen. Für alle OZV ergab sich eine statistisch signifikante Korrelation zwischen den Konzentrationen in den beiden Siebfraktionen (für die Summe der OZV: $r=0.75$; $p<0.001$). Der Anteil der Gehalte der 2 mm-Fraktion an den Gehalten

der 63 µm-Fraktion war dabei jedoch mit 13 bis 111 % (Summe der OZV) im Einzelfall äußerst variabel.

Tab. 1: Statistische Kennwerte von OZV im Hausstaub in der 63 µm- und der 2 mm-Siebfraktion (µg/kg)

	MBT		DBT		TBT		MOT		DOT		Summe OZV	
Anzahl	20		20		20		20		20		20	
Staubfraktion	63µm	2mm	63µm	2mm								
Mittelwert	141	42	325	87	25	23	38	18	59	29	588	199
Standardabweichung	143	46	585	146	25	26	28	15	64	37	713	201
Minimum	15	1	21	4	1	1	7	2	1	3	77	31
Maximum	498	172	2486	564	106	113	117	51	220	174	3044	839
Median	80	20	86	35	21	15	28	13	29	21	308	135
90. Perzentil	438	111	1010	392	49	42	83	49	185	52	1629	550

Risikoabschätzung

Aufgrund ihres Spielverhaltens und häufigen Hand-Mund-Kontaktes können Kleinkinder unter Umständen größere Mengen an Hausstaub aufnehmen. Im Rahmen einer einfachen Risikoabschätzung kann für Kinder im Krabbelalter von ca. 100 mg Hausstaub pro Tag ausgegangen werden.

Unter Berücksichtigung eines Körpergewichts von 10 kg, einer Resorption von ca. einem Drittel der im Staub enthaltenen Substanzmenge und des Maximalwertes der bayerischen Untersuchung (siehe Tabelle 2) kann für ein Kleinkind eine tägliche Aufnahme von ungefähr 0,01 µg/kg Körpergewicht bzw. eine 4%ige TDI-Ausschöpfung abgeschätzt werden. Aus den Maximalwerten der Studien in Berlin und Hamburg ergeben sich ca. 8 bzw. 30 %ige Ausschöpfungen des TDI über diesen Aufnahmeweg. Berücksichtigt werden muss dabei, dass der TDI für das sehr toxische TBTO abgeleitet wurde, DBT und MBT aber in ihrer Wirkung als weniger toxisch einzustufen sind. Vor diesem Hintergrund entspricht die Verwendung des vorgenannten TDI für alle OZV einer konservativen Vorgehensweise. Da in der Literatur vereinzelt noch deutlich höhere Gehalte als in den beiden vorgenannten Untersuchungen gefunden wurden, könnte sich rechnerisch ggf. für einen kleineren

Anteil der Kleinkinder eine TDI-Überschreitung ergeben. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Probenahme und insbesondere die Probenvorbereitung (z.B. Sieben auf eine definierte Partikelfraktion) nicht der realen Aufnahmesituation eines Kleinkindes entspricht. Weitere Untersuchung zur Belastung von Innenräumen erscheinen erforderlich.

Wie die Tabelle 2 auch zeigt, scheint die Aufnahme durch belastete Lebensmittel in der Regel, selbst bei hohem Verzehr von Fischprodukten unterhalb des TDI-Wertes zu liegen. Die EFSA geht davon aus, dass in Europa nur bei dem Zusammentreffen von außergewöhnlichen Verzehrsgewohnheiten und dem Verzehr von Fisch aus kontaminierten Meeresbereichen eine Überschreitung des TDI zu befürchten ist.

Tab. 2: Berechnung der täglichen Aufnahme von zinnorganischen Verbindungen (Summe aller gemessenen OZV) und der Ausschöpfung des TDI (tolerable daily intake)

Zufuhrwege / Annahmen	tägliche Aufnahme	Ausschöpfung des TDI
Aufnahme über Hausstaub		
Maximalwert im Hausstaub*; 100 mg Hausstaubzufuhr pro Tag; 50%ige Resorption aus dem Magen-Darm-Trakt; 15 kg schweres Kind	0,010 µg/kgKG	4,0 %
Aufnahme über Nahrungsmittel		
Mediane Gehalte in Fisch/Fischprodukten und mittlerer Verzehr von Fisch/ Fischprodukten (30 g pro Tag) [#]	0,0068 µg/kgKG	2,7 %
Mediane Gehalte in Fisch/Fischprodukten und hoher Verzehr von Fisch/ Fischprodukten (80 g pro Tag) [#]	0,018 µg/kgKG	7,2 %

[#]: Daten aus EFSA 2004; *: Daten aus der bayerischen Studie

Literatur

- Costner, P., Thorpe, B., McPherson, A. (2005) Sick of dust. Chemicals in common products-a needless health risk in our homes. Safer products project.
- Doering, D.D., Steckelbroeck, S., Doering, T., Klingmüller, D. (2002) Effects of butyltins on human 5 α -reductase type 1 and type 2 activity. Steroids 67, 859-867.
- EFSA (European Food Safety Authority) (2004) Opinion of the Scientific Panel on Contaminations in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs. The EFSA J. 102, 1-119.

- EU (2004) Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen vom 27. Juli 1976 (ABl. EG Nr. L 262 S. 201). Zuletzt angepasst durch Richtlinie 2004/98/EG vom 30. September 2004 (ABl. EG Nr. L 305).
- Fent, K. (1996) Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit.Rev.Toxicol.* 26, 1-117.
- Fromme, H., Mattulat, A., Lahrz, T., Rüden, H. (2005) Occurrence of organotin compounds in house dust in Berlin (Germany). *Chemosphere* 58, 1377-1383.
- GefStoffV (2004) Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758). Zuletzt geändert am 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3855).
- Greenpeace Nederland (2001) Toxins in household dust. Research into POPs in a hundred Dutch households. [Studie im Internet nicht auffindbar und auch nicht in späteren Greenpeace-Veröffentlichungen zu OZV zitiert]
- Hagenau, W. (2001) Zinnorganische Verbindungen in PVC - Fußbodenbelägen und im Hausstaub. Diplomarbeit, Fachhochschule Weihenstephan.
- KEMI (Swedish National Chemicals Inspectorate) (2000) Organotin stabilisers in PVC. Assessment of risks and risk reduction measures. Stockholm, Sweden.
- Kersten, W., Reich, T. (2003) Schwer flüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben. *Gefahrstoffe-Reinh.Luft* 63, 85-91.
- Santillo, D., Johnston, P., Brigden, K. (2001) The presence of brominated flame retardants and organotin compounds in dusts collected from parliament buildings from eight countries. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 03/2001 (<http://archive.greenpeace.org/toxics/reports/eudust.pdf>).
- Santillo, D., Labunska, I., Davidson, H., Johnston, P., Strutt, M., Knowles, O. (2003) Consuming Chemicals: Hazardous Chemicals in house dust as an indicator of chemical exposure in the home. Greenpeace Research Laboratories Technical Note 01/2003 (http://www.greenpeace.to/pdfs/housedust_uk_2003.pdf).
- US-EPA (US-Environmental Protection Agency) (2002) Ambient aquatic life water quality criteria for tributyltin (TBT) - Draft. EPA-822-B-02-001.
- Vos, J.G., DeKlerk, A., Krajnc, E.I., Van Loveren, V., Rozing, J. (1990) Immunotoxicity of bis(tri-n-butyltin) oxide in the rat: effects on thymus-dependent immunity and on nonspecific resistance following long-term exposure in young versus aged rats. *Toxicol.Appl.Pharmacol.* 105, 144-155.
- WHO (World Health Organization) (1990). Tributyltin compounds. *Environmental Health Criteria* 116. Geneva.
- WHO (World Health Organization) (1999a) Triphenyltin compounds. *Concise international chemical assessment document* 13. Geneva.
- WHO (World Health Organization) (1999b) Tributyltin oxide. *Concise international chemical assessment document* 14. Geneva.