

BfR und UBA empfehlen, den Einsatz von Organozinnverbindungen in Verbraucherprodukten weiter zu begrenzen

Aktualisierte gemeinsame Stellungnahme* Nr. 032/2008 des UBA und des BfR vom 05. Februar 2008

Organozinnverbindungen werden synthetisch hergestellt und in vielen Bereichen des täglichen Lebens eingesetzt. Ihre Toxizität ist sehr unterschiedlich. Einige dieser Verbindungen haben sich im Tierversuch als immunschädigend erwiesen. Für bestimmte Organozinnverbindungen belegen tierexperimentelle Daten eine nachteilige Wirkung auf die Fortpflanzung und auf das Kind im Mutterleib. In Organozinnverbindungen ist Zinn an organische Molekülreste gebunden. Letztere beeinflussen die chemisch-physikalischen Eigenschaften maßgeblich und bestimmen so in hohem Maß die Einsatzgebiete.

Von technischer Bedeutung sind Monobutylzinn- (MBT), Dibutylzinn- (DBT), Tributylzinn- (TBT), Monoctylzinn- (MOT), Dioctylzinn- (DOT) und Triphenylzinnverbindungen (TPT). Die di-substituierten DBT- und DOT-Verbindungen werden als Stabilisatoren in dem Kunststoff Polyvinylchlorid (PVC) eingesetzt. Sie sorgen dort für Hitze- und Lichtbeständigkeit und sind deshalb in Verpackungsmaterialien und in vielen anderen Verbraucherprodukten aus PVC enthalten. Als Katalysatoren werden sie bei der Herstellung von Polyurethanschäumen und Silikondichtungsmassen verwendet.

Die tri-substituierten TBT- und TPT-Verbindungen wurden als Biozide eingesetzt. Seit dem 1. September 2006 dürfen sie in der Europäischen Gemeinschaft in Biozid-Produkten nicht mehr vermarktet werden. Der Einsatz von Tributylzinnverbindungen (TBT) als Antifoulingmittel in Schiffsanstrichen wurde bereits 2003 weltweit verboten. Da diese Organozinnverbindungen sehr persistent sind und sich in Meeresorganismen anreichern, werden europäische Verbraucher sie trotz dieser Minimierungsmaßnahmen noch für längere Zeit über Fische, Fischereiprodukte und Meeresfrüchte aufnehmen. Die Substanzen tragen damit zur Gesamtbelastung des Verbrauchers mit zinnorganischen Verbindungen bei. Ob weitere Minimierungsmaßnahmen erforderlich sind, um Verbraucher besser vor möglichen gesundheitlichen Risiken zu schützen, wird aktuell auch auf europäischer Ebene diskutiert.

Im Auftrag der Europäischen Kommission wurden verschiedene Bewertungsberichte erarbeitet, die unter anderem Aufnahmeschätzungen und Optionen für weitere Beschränkungen von Organozinn-Anwendungen enthalten (1, 2, 3). Die Berichte beschränken sich auf Tributyl- (TBT), Triphenyl- (TPT), Dibutyl- (DBT) und Dioctylzinnverbindungen (DOT). Da die immunschädigende Wirkung dieser Verbindungen auf einem ähnlichen Wirkmechanismus beruht, ist eine Addition der Wirkungen wahrscheinlich. Die Autoren der Berichte schlagen deshalb vor, für die täglich tolerierbare Aufnahmemenge (Tolerable Daily Intake, TDI) der zinnorganischen Verbindungen TBT, TPT, DBT und DOT einen Summenwert zugrunde zu legen. Das Umweltbundesamt (UBA) und das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) haben zu den Bewertungsberichten gemeinsam Stellung genommen. Die gemeinsame Bewertung von Stoffen mit ähnlicher Wirkung durch einen Gruppen-TDI halten beide Institute unter bestimmten Voraussetzungen für sinnvoll.

In seiner Expositionsabschätzung gelangt das BfR zu dem Ergebnis, dass einige verbrauchernahe Produkte so hohe Mengen an zinnorganischen Verbindungen freisetzen könnten, dass die täglich tolerierbare Aufnahmemenge unter worst-case-Bedingungen schon durch diese Produkte in hohem Maße ausgeschöpft wird. Das BfR sieht für Erwachsene in Produkten wie PVC-Handschuhen und -Sandalen sowie 2-Komponenten-Silikonmassen bedeuten-

de Quellen für die Aufnahme dieser Substanzen. Bei Kindern können dies ebenfalls PVC-Sandalen sein, daneben aber auch T-Shirts (mit PVC-Aufdrucken) und PVC-Spielzeug, das kleinere Kinder in den Mund nehmen.

Da Verbraucher mit zinnorganischen Verbindungen nicht nur über verbrauchernahe Produkte in Kontakt kommen, sondern auch über die Umwelt, resultiert insgesamt eine hohe Belastung. UBA und BfR empfehlen deshalb, auf die Verwendung von DOT- und DBT-Verbindungen als Stabilisatoren in PVC- und Weich-PVC-Verbraucherprodukten zu verzichten und sie in spezifischen Verbraucherprodukten zu begrenzen, wenn sie zu mehr als 10 Prozent zur TDI-Auslastung beitragen könnten, um eine Überschreitung der täglich tolerierbaren Aufnahmemenge aus allen Quellen zu verhindern. Eine Reduktion der Anwendung kann außerdem über die Einstufung und Kennzeichnung von DBT-Verbindungen als reproduktionstoxische Stoffe der Kategorie 2 erreicht werden.

1 Gegenstand der Bewertung

Das Umweltbundesamt (UBA) und das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) haben Daten und Handlungsoptionen bewertet, die im Auftrag der Europäischen Kommission erarbeitet wurden. Es handelt sich dabei insbesondere um Expositionsdaten, die im Final Report „Risk assessment studies on targeted consumer application of certain organotin compounds“ des Auftragnehmers „Risk and Policy Analysts“ (RPA) im September 2005 vorgelegt wurden (1). RPA hat im Oktober 2007 einen weiteren Bericht zum „Impact Assessment of potential restrictions on the marketing and use of certain organotin compounds“ (2) veröffentlicht, dessen Daten allerdings zusammengefasst publiziert und deshalb für die Expositionsbewertung in der vorliegenden Stellungnahme nicht berücksichtigt werden konnten. In die Betrachtung einbezogen wurde aber die Stellungnahme von EuroToxis (3) zu dem letztgenannten RPA-Bericht.

RPA schlägt folgende Optionen für Vermarktungs- und Anwendungsbeschränkungen vor:

- Kein Inverkehrbringen aller Triorganozinnverbindungen einschließlich Import von Produkten (Erzeugnissen), die mit solchen Verbindungen behandelt worden sind (Option 1)
- Keine Verwendung von DBT und DOT als Stabilisatoren in Verbraucherprodukten (PVC) mit einer Übergangsfrist für DOT (Option 2)
- Keine Verwendung von DBT und DOT in Weich-PVC (plasticised PVC), außer bei der Anwendung zur Beschichtung von Stahl oder Spulen (coils) (Option 3)
- Keine Verwendung von DBT und DOT als Silikonkatalysatoren für RTV-2-Heimwerker-Formen (DIY moulds), Beschichtungen von Backblechen, Backpapier und (mit Übergangsfrist) in RTV-1-Dichtungen (Option 4).

2 Ergebnis

In seinem Report „Risk assessment studies on targeted consumer application of certain organotin compounds“ untersuchte RPA di- und tri-substituierte Organozinnverbindungen. Di-substituierte Organozinnverbindungen werden als Stabilisatoren (PVC) und Katalysatoren (vor allem Silikone) eingesetzt, tri-substituierte wurden als Biozide verwendet und stellen jetzt ein Altlastenproblem dar. Diese Altlasten sind problematisch, da sie merklich zur Überschreitung des Tolerable Daily Intake (TDI) beitragen können.

Vier Gruppen von Organozinnverbindungen werden in dem RPA-Bericht betrachtet: DBT, TBT, DOT, TPT. Es wurde ein „Gruppen-TDI“ für die Wirkungen dieser Organozinnverbindungen auf die menschliche Gesundheit abgeleitet. Den Ansatz der gemeinsamen Bewertung von Stoffen mit ähnlichen Wirkungen hält das UBA grundsätzlich für sehr sinnvoll, wenn diese Stoffe gemeinsam in der Umwelt auftreten können. Aus Sicht des UBA bietet dieser Ansatz – wo wissenschaftlich vertretbar – bei der Risikobewertung eine effektivere Vorgehensweise und ermöglicht beim Risikomanagement, dass Problemverlagerungen durch fehlgeleitete Substitution vermieden werden. Das BfR kritisiert, dass versäumt wurde, für diesen Ansatz eine breitere Akzeptanz zu gewinnen und weist darauf hin, dass DBT nicht nur immunotoxisch, sondern auch reproduktionstoxisch (Kategorie 2) ist, was eigene Beschränkungsmaßnahmen rechtfertigt.

In seinem Report analysiert RPA verschiedene Optionen für Beschränkungen von Organozinn-Anwendungen mit dem Ziel, die Verbraucherexposition so weit zu verringern, dass der Gruppen-TDI nicht überschritten wird. Im Hinblick auf dieses Ziel werden auch Beschränkungen für Anwendungen betrachtet, die für sich allein genommen nicht zu einer Überschreitung des TDI führen würden, die aber in Verbindung mit anderen Anwendungen (bzw. den Altlasten aus den Biozidanwendungen) zur Überschreitung des TDI beitragen. Dieses Vorgehen wird sowohl vom UBA als auch vom BfR begrüßt. Wenn es um den Schutz von Umwelt oder menschlicher Gesundheit geht, macht es keinen Sinn, Anwendungen isoliert zu betrachten, weil sich die Wirkungen aus der Gesamtheit aller Anwendungen ergeben.

In seiner Expositionsschätzung kommt das BfR zu dem Ergebnis, dass die Aufnahme von Organozinnverbindungen aus bestimmten verbrauchernahen Produkten unter worst-case-Annahmen nicht vernachlässigt werden kann: PVC-Handschuhe und -Sandalen sowie 2-Komponenten-Silikonmassen können bei Erwachsenen zu über 10 Prozent zur Auslastung der täglich tolerierbaren Aufnahmemenge beitragen. Auch bei Kindern können unter worst-case-Bedingungen PVC-Sandalen und darüber hinaus T-Shirts (mit PVC-Aufdrucken) und PVC-Spielzeug erheblich zur Belastung beitragen, während Kinderplanschbecken als Quelle zu vernachlässigen sind. Mit Ausnahme der Planschbecken kommen diese Produkte deshalb für risikomindernde Maßnahmen gemäß der Richtlinie 76/769 EWG besonders in Betracht, die Restriktionen zum Marketing und der Verwendung bestimmter gefährlicher Substanzen und Zubereitungen beschreibt (Beschränkungsrichtlinie). Risiken, die mit Zahnabdruckmassen in Verbindung stehen, werden durch andere Empfehlungen oder Rechtsvorschriften reguliert und haben für die Richtlinie 76/769 EWG nach Ansicht des BfR keine weitere Bedeutung.

Berücksichtigt man das Vermarktungsverbot von TBT als Biozid, so konzentrieren sich die relevanten Beiträge zur TDI-Auslastung durch die genannten Produkte auf die Organozinnverbindungen DBT und DOT.

BfR und UBA schlagen vor, alle verbrauchernahen Produkte, die zu mehr als 10 % zur TDI-Auslastung beitragen, in risikomindernde Maßnahmen einzubeziehen. Dies gilt insbesondere für Spielzeug, das zur TDI-Auslastung grundsätzlich nicht mehr als 10 % beitragen sollte.

Für Lebensmittelkontaktmaterialien legt die Richtlinie 2002/72/EG einen Migrationsgrenzwert fest. Dessen Festlegung liegt allerdings die Annahme zugrunde, dass der TDI-Wert durch diesen Expositionspfad zu 100 % ausgeschöpft werden kann. Insofern besteht auch hier Handlungsbedarf.

Die Aufnahme von Hausstaub kann bei Kleinkindern zu einer hohen Auslastung des TDI führen. BfR und UBA empfehlen vor diesem Hintergrund auf die Verwendung von DOT- und DBT-Verbindungen in Weich-PVC-Produkten zu verzichten.

Bei der Erwägung angemessener Risikominderungsmaßnahmen für den Verbraucher ist zusätzlich die hohe Belastung aus der Umwelt zu beachten. Das UBA unterstützt vor diesem Hintergrund auch ein Verbot des Inverkehrbringens von Triorganozinnverbindungen einschließlich des Importes von Produkten (Erzeugnissen), die mit solchen Verbindungen behandelt worden sind, weil diese Maßnahme zur Verminderung von Emissionen in die Umwelt und insbesondere in Gewässer beitragen würde. Nach der Wasserrahmenrichtlinie sollen Emissionen, Einleitungen und Verluste von TBT in Gewässer vollständig unterbunden werden.

3 Begründung

3.1 Risikobewertung

3.1.1 Anmerkungen zur TDI-Gruppenbetrachtung

Für die Risikobewertung der Organozinnverbindungen Dibutylzinn (DBT), Tributylzinn (TBT), Dioctylzinn (DOT) und Triphenylzinn (TPT) wurde eine Gruppenbetrachtung mit einem einzigen Tolerable Daily Intake (TDI) Wert mit folgender Begründung etabliert:

As the common endpoint of thymus atrophy is affected at similar dietary level of these compounds, the CSTEE again proposes that a group TDI value 0.27 µg/kg bw/day for TBT, DBT, DOT and TPT as chloride should be adapted, or 0.1 µg/kg bw/day as Sn. Furthermore, assuming a similar mode of action and in the absence of data that contradict it, it seems rational to consider the effects of these chemicals as additive.

Das BfR weist darauf hin, dass diese Summenbetrachtung zwar von der EFSA¹ (4) und CSTE² (5) akzeptiert ist, dass mit der Zusammenfassung von verschiedenen Organozinnverbindungen zu einer Gruppe mit gemeinsamem TDI im Hinblick auf die Risikominderungsmaßnahmen jedoch Akzeptanzprobleme in anderen Gremien verbunden sein könnten. So wurde die vorgeschlagene Vorgehensweise bisher beispielsweise nicht mit den EU-Expertengremien TCNES (Technical Committee on New and Existing Chemicals, Bewertung von Altstoffen) und RRSM (Risk Reduction Strategy Meeting, Bewertung von Risikominderungsmaßnahmen) abgestimmt. Damit wurde versäumt, für den Summenwertansatz eine breitere Akzeptanz zu gewinnen. Eine kritische Betrachtung des toxikologischen Profils der in dem gemeinsamen TDI zusammengefassten Gruppe von Organozinnverbindungen weist auf die wissenschaftliche Problematik hin. So ist bekannt, dass DBT-Verbindungen die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen und das Kind im Mutterleib schädigen können. Diese Stoffe werden deshalb in die Kategorie 2 eingestuft. Damit können Risikominderungsmaßnahmen, z.B. die Aufnahme der Stoffe in die Liste der Richtlinie 76/769 EWG beschlossen und die Stoffe chemikalienrechtlich anders geregelt werden als andere zinnorganische Verbindungen (DOT, TBT und TPT) in der TDI-Gruppenbetrachtung, welche diesen toxikologischen Effekt nicht aufweisen.

¹ Europäischen Lebensmittelsicherheitsbehörde (European Food Safety Authority, EFSA)

² Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE)

Im Programm zur Bewertung von Chemikalien mit hohen Produktionsmengen (High Production Volume, HPV) der OECD³ wurden zinnorganische Stoffe in zwei SIDS⁴ (Initial Assessment Meetings; SIAM 23 und 24) in den Jahren 2006/2007 bewertet. Die OECD-Bewertungen zeigen, dass die Selektion ausschließlich im Hinblick auf den Endpunkt Immuntoxizität problematisch sein kann. Beim OECD-Assessment wurden Gruppenbetrachtungen durchgeführt, wobei in eine Gruppe allerdings nur Stoffe innerhalb von zinnorganischen Verbindungen, z.B. DOT oder DBT, aufgenommen, nicht aber DOT- und DBT-Verbindungen in eine Gruppe zusammengeführt wurden. Für die durch das Comité Scientifique de Toxicologie, Ecotoxicologie et l'Environnement (European Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and Environment, CSTEE) vorgeschlagene Gruppierung wurden offenbar die Kriterien in der Verfahrensanleitung für Gruppenbetrachtungen nach OECD (10) nicht umgesetzt. Es ist notwendig, darauf hinzuweisen, dass die neuen toxikologischen Bewertungen der zinnorganischen Substanzen sich nach der Etablierung der TDI-Gruppenbetrachtung weiter entwickelt haben. Aus den vorgetragenen Argumenten folgt, dass es derzeit schwierig ist, für die vom CSTEE vorgeschlagene TDI-Gruppenbetrachtung mit Organozinnverbindungen eine internationale Anerkennung zu erreichen.

Ungeachtet dieser wissenschaftlichen Vorbehalte wurde die gewünschte Bewertung vorgenommen.

3.1.2 Direkte Verbraucherexposition

Folgende Expositionsszenarien werden bewertet: T-Shirts, Planschbecken aus PVC, PVC-Spielzeug/Mouthing, PVC-Handschuhe, PVC-Tragetaschen, PVC-Sandalen, Windeln, Hygieneprodukte für Frauen, Zahnabdruckmassen, Silikondichtmassen, 2-Komponenten-Silikonmassen, Verwendung von TBT als Biozid in Verbraucherprodukten, Exposition über PVC-Lebensmittelverpackungen und Backpapier.

Soweit aus Sicht des BfR Änderungen und Ergänzungen notwendig sind, sind diese bei den einzelnen Expositionsszenarien und Produkten ersichtlich.

3.1.2.1 T-Shirts

Hier wird im Szenario von anerkannten „Default-Werten“ (60 kg Körpergewicht etc.) ausgegangen. Die Annahmen zur exponierten Fläche und zur dermalen Aufnahme (10 %) sind realistisch und plausibel. RPA legt für die Migration von Organozinnverbindungen aus T-Shirts eine Migrationsrate von 1 % zugrunde, während EuroToxis als Migrationsrate 0,1 % anwendet.

Kommentar BfR: Migrationsraten in Textilien liegen je nach Eigenschaft zwischen 0,1 % bei hydrophoben Textilhilfsmitteln und 2 % bei hydrophilen Textilhilfsmitteln (11). Allerdings sind Organozinnverbindungen in T-Shirts im Wesentlichen in PVC-Aufdrucken enthalten. Die Organozinn-Stabilisatoren sind, im Gegensatz zu Textilhilfsstoffen in der Faser, fest in die Polymermatrix eingebunden. Unter diesen Bedingungen führt die von RPA angenommene Migrationsrate von 1 % zu einer Überschätzung der Exposition. Eine Migration von 0,1 %, wie in der Stellungnahme von EuroToxis angenommen, wird vom BfR für realistisch gehalten. Die sich daraus ergebende tägliche Aufnahmemenge läge damit bei 0,0025 µg Sn/kg KG/d

³ Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Organisation for Economic Cooperation and Development, OECD)

⁴ Screening International Data Set

für Erwachsene (Beitrag zur TDI-Auslastung 2,5 %) und von 0,019 µg Sn/kg KG/d für Kinder (Beitrag zur TDI-Auslastung 19 %).

Anzumerken ist, dass innerhalb der EU TBT seit 01.09.2006 nicht mehr als Biozidwirkstoff vermarktet werden darf. Somit ist im EU-Raum auch keine Verwendung von TBT als Biozidprodukt zur Ausrüstung von T-Shirts erlaubt (siehe auch Punkt 3.1.2.11). Die im RPA-Bericht zugrunde gelegten Messdaten hinsichtlich TBT basieren auf Untersuchungen des Jahres 2000, so dass diese möglicherweise kein aktuelles Bild widerspiegeln.

3.1.2.2 Planschbecken

Das im RPA-Bericht zugrunde gelegte Szenario mit Verschlucken von 330 ml Badewasser pro Badeereignis durch ein Kind entspricht dem Szenario, das in der gesundheitlichen Bewertung von PVC-Planschbecken des BfR vom 23. Januar 2003 verwendet wurde. Hier wird von EuroToxis eine Aufnahme von 100 ml als „more reasonable“ bezeichnet, ohne dass dafür begründete Unterlagen vorgelegt wurden.

Kommentar BfR: Die Migration von Organozinnverbindungen aus Weich-PVC in Wasser wurde im RPA-Bericht auf der Basis eines Modells (9) abgeschätzt und dabei ein Wert von 2,46 µg Sn/dm² bei 8 h und 40 °C der Expositionsschätzung für Planschbecken zugrunde gelegt. Im selben Bericht wird die experimentell bestimmte Migration von Organozinn aus Weich-PVC in Wasser (Schiller, Fischer, 2004, angegeben unter „Drinking water and pipes“) mit einer um den Faktor 3 geringeren Migrationsrate von 0,8 µg/dm² in 8 h angegeben. RPA sollte diese unterschiedlichen Werte ausführlich kommentieren. Aus Sicht des BfR sollte dem experimentell ermittelten Wert der Vorzug gegeben werden.

Auf der Grundlage dieses experimentell ermittelten Migrationswertes würde sich, entsprechend der Annahme von RPA von 20 Ereignistagen im Jahr, eine auf das ganze Jahr umgerechnete Exposition von 0,001 µg Sn/kg KG/d ergeben. Die Berechnung auf ein Jahr erscheint jedoch unangemessen, da auch kürzere Expositionen im Tierversuch zu den Effekten am Thymus geführt haben, auf denen die TDI-Ableitung basiert. Das BfR berechnet daher die Exposition nur für eine Dauer von drei Sommermonaten mit 20 Ereignistagen. Es ergibt sich eine Exposition von 0,004 µg Sn/kg KG/d. Eine solche Exposition ist vernachlässigbar.

3.1.2.3 PVC-Spielzeug und Mouthing

Hinsichtlich der Expositionsschätzung bei Spielzeug besteht Übereinstimmung zwischen EuroToxis und dem Risk-Assessment des RPA.

Kommentar BfR: Die von RPA geschätzte Exposition über das Mouthing ist aus Sicht des BfR zu niedrig. Die Faktoren „Mouthing-Zeit“ und „dynamische Migration“ beeinflussen die Exposition entscheidend, wobei die Mouthing-Zeit angibt, wie lange ein Kind Spielzeug in den Mund steckt. Die dynamische Migration umfasst die erhöhte Freisetzung von Substanzen durch zusätzliche mechanische Beanspruchung wie das Kauen am Spielzeug. Die vom RPA verwendete Migrationsrate berücksichtigt die durch mechanische Belastung (Kauen) erhöhte Freisetzung in ausreichendem Maße. Dagegen scheint die zu Grunde gelegte Mouthing-Zeit von 10 min für Weich-PVC aus Sicht des BfR zu kurz. Zusätzlich sind neben Weich-PVC auch andere Polymermaterialien zu berücksichtigen, die Organozinnverbindungen enthalten können. Für 6-9 Monate alte Kinder wurden in der Literatur mittlere Mouthing-Zeiten von 39 min, aber auch Maximalwerte von fast 4 h berichtet. In einer Studie an 3-11 Monate alten Kindern wurden tägliche Mouthing-Zeiten von 75 min für harte und weiche Po-

lymermaterialen als 95. Perzentil⁵ ermittelt (12). Ausgehend von 75 min täglicher Mouthing-Zeit im Sinne eines worst-case-Scenarios hält das BfR eine um den Faktor 7 höhere Exposition von Kleinkindern für realistisch (insgesamt 0,015 µg Sn/kg KG /d, Beitrag zur TDI-Auslastung 15 %).

3.1.2.4 PVC-Handschuhe

Das im Risk Assessment benutzte Szenario geht von anerkannten Annahmen (Oberfläche der Hände=0,08 m² entspricht den Angaben im AUH⁶-Bericht=0,09 m² für Männer und 0,08 m² für Frauen) aus. Dies wird auch von EuroToxis nicht bestritten.

Die von RPA zugrunde gelegte tägliche Tragezeit von 8 Stunden für PVC-Handschuhe wird von EuroToxis als zu hoch angesehen („...does reflect professional and not consumer use“.) und eine Annahme von 4 h Tragezeit empfohlen.

Kommentar BfR: Bisher gibt es keine validen Daten für die Tragezeit von PVC-Handschuhen, so dass beide Annahmen nicht belegt werden können. Die Tragehäufigkeit von PVC-Handschuhen im Jahr wird dagegen nicht diskutiert. Die Expositionsberechnung geht von einer täglichen Tragezeit aus.

Die über PVC-Handschuhe zu erwartenden Expositionen tragen bei beiden angenommenen täglichen Tragezeiten zwischen 17-33 % zur TDI-Auslastung bei.

3.1.2.5 PVC Tragetaschen

Hier gelten die gleichen Ausführungen wie zum Abschnitt „PVC-Handschuhe“ mit Ausnahme der von EuroToxis empfohlenen „more realistic worst-case“ Zeit von 1 h pro Tag.

Kommentar BfR: Es wird empfohlen, die im Risk Assessment angenommenen 8 h weiter zu berücksichtigen, bis valide Daten zum Verbraucherverhalten vorgelegt werden.

3.1.2.6 PVC Sandalen

Hier besteht kein Dissens. EuroToxis verweist darauf, dass die Hautschichten an den Füßen üblicherweise dicker als an den Händen sind, was Einfluss auf die Aufnahme von Organozinnverbindungen haben kann. Es wird von einer Tragezeit von 8 h pro Tag ausgegangen.

3.1.2.7 Windeln

Während der RPA-Report von 2005 noch Windeln als eine nicht zu vernachlässigende Expositionsquelle für Organozinnverbindungen identifiziert [1], weist RPA in seinem Report von 2007 darauf hin, dass Organozinnverbindungen nur noch im Spurenbereich zu finden sind. Sie werden nicht gezielt eingesetzt, sondern treten nur als Verunreinigungen auf [2].

In einer freiwilligen Vereinbarung haben sich die europäischen Hersteller von absorbierenden Hygieneprodukten verpflichtet, nur noch Rohmaterialien zu verwenden, in denen der Gehalt an TBT unter 2 ppb und für andere zinnorganische Verbindungen unterhalb 10 ppb liegt.

⁵ 95. Perzentil ist der Wert, den 95 % der Proben unterschreiten.

⁶ Ausschuss für Umwelthygiene der Arbeitsgemeinschaft der leitenden Medizinalbeamtinnen und -beamten des Bundes und der Länder (AUH)

Diese Grenzwerte orientieren sich an den derzeitigen analytischen Nachweisgrenzen für diese Verbindungen.

RPA empfiehlt in seinem Bericht von 2007, im Rahmen von Monitoringuntersuchungen den Effekt dieser freiwillige Industrievereinbarung zu kontrollieren.

3.1.2.8 Hygieneprodukte für Frauen

Analog den Ausführungen in Kapitel 3.1.2.7 für Windeln gilt auch für Hygieneprodukte für Frauen die freiwillige Industrievereinbarung der europäischen Hersteller von absorbierenden Hygieneprodukten.

Aus diesem Grund ist nach derzeitigem Kenntnisstand – ähnlich wie für Windeln – keine relevante Exposition gegenüber Organozinnverbindungen durch absorbierende Hygieneprodukte zu erwarten.

3.1.2.9 Zahnabdruckmassen

Zahnabdruckmassen sind Medizinprodukte und unterliegen den entsprechenden rechtlichen Vorschriften.

Hier könnte dem Szenario von EuroToxis mit 0,43 Anwendungen pro Jahr durchaus gefolgt werden. Jedoch muss die hohe Variabilität, gegeben durch Faktoren wie Lebensalter, Mundhygiene etc. Berücksichtigung finden. Zur Berücksichtigung von Gruppen mit höherer als durchschnittlicher Exposition ist die Annahme im Risk-Assessment von 2 Anwendungen pro Jahr sinnvoll.

3.1.2.10 Silikondichtmassen, 2-Komponenten-Silikonmassen

Hierbei handelt es sich um Produkte aus dem Heimwerkerbereich, deren Anwendungshäufigkeiten sich sehr schwer schätzen lassen. Entsprechend groß ist die Unsicherheit der Expositionsschätzungen. RPA geht von 20 bzw. 50 Verwendungen im Jahr aus. Für 2-Komponenten-Silikonmassen schlägt EuroToxis eine Anwendung von 20 x im Jahr vor.

Kommentar BfR: Da keine validen Erkenntnisse zum Verbraucherverhalten vorliegen, kann nicht beurteilt werden, inwieweit diese Annahmen die Realität abbilden. Entsprechend den Schätzungen von RPA und EuroToxis lastet die Exposition durch 2-Komponenten-Silikonmassen den TDI zwischen 40-80 % aus, so dass hier unabhängig von der konkreten Anwendungshäufigkeit Risikominderungsbedarf besteht.

3.1.2.11 Verwendung von TBT als Biozid in Verbraucherprodukten

TBT-Salze sind im Rahmen der Biozid-Richtlinie von den Herstellern innerhalb der EU nicht notifiziert worden. Damit dürfen TBT-haltige Biozid-Produkte innerhalb Europas nicht mehr vermarktet und für die Ausrüstung von Verbraucherprodukten, wie z.B. Fußsprays, Radlerhosen, Kopfkissen für Allergiker und Einlegesohlen verwendet werden. Ob auch in importierten Verbraucherprodukten dieses Verwendungsverbot tatsächlich umgesetzt wird, bleibt mit der Revision der Biozid-Richtlinie abzuwarten.

3.1.2.12 Exposition über PVC-Lebensmittelverpackungen

Entsprechend der Richtlinie 2002/72 sind verschiedene Salze von MOT, DOT sowie von Mono- und Dimethylzinn mit einem entsprechenden Gruppengrenzwert für die spezifische Migration (Specific Migration Limit, SML) belegt und dürfen in Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff verwendet werden. Für DOT ist ein SML (T)⁷ von 0,006 mg/kg festgelegt. Migrationsuntersuchungen belegen (9), dass dieser Wert bei Simulanzlösemitteln für fettige Lebensmittel nicht eingehalten wird und die Migration unter diesen Bedingungen wesentlich höher sein kann. Expositionsschätzungen für Erwachsene mittels der von FABES ermittelten worst-case-Migrationsraten liegen im Bereich des TDI von 0,1 µg Sn/kg KG/d für fettige Lebensmittel.

Kommentar BfR: Allerdings blieben wässrige Lebensmittel bei der Schätzung von RPA völlig unberücksichtigt. Auf der Basis vorliegender Migrationsraten (9) bei Simulanzlösemitteln für wässrige Lebensmittel hat das BfR eine zusätzliche tägliche Aufnahme von 0,02 µg Sn/kg KG für wässrige Lebensmittel abgeschätzt. Die Aufnahme von Organozinnverbindungen über Lebensmittel insgesamt kann daher zu einer Überschreitung des TDI führen. Für Kinder wurde davon ausgegangen, dass die Nahrungsaufnahme pro kg Körpergewicht das Vierfache von Erwachsenen beträgt, was zu einer vierfachen Überschreitung des TDI führen könnte. Nach den RPA-Schätzungen könnten PVC-Lebensmittelverpackungsmaterialien eine bedeutende Expositionsquelle für den Verbraucher sein. Allerdings belegen umfangreiche analytische Daten eines Untersuchungslabors zu DOT-Gehalten in entsprechend verpackten Lebensmitteln, dass durch den Verzehr von mit PVC verpackten Lebensmitteln, diese mit 22 % (Erwachsene) bzw. 54 % (Kinder) zur TDI-Auslastung beitragen können. Dies ist zwar deutlich geringer als die aus den Migrationsraten geschätzten Aufnahmemengen, leistet aber trotzdem einen erheblichen Beitrag zur TDI-Auslastung.

3.1.2.13 Backpapier

Nach Expositionsschätzungen von RPA können silikonbeschichtete Backpapiere maßgeblich zur Exposition gegenüber Organozinnverbindungen beitragen. Die europäischen Hersteller haben jedoch freiwillig auf die Verwendung von Organozinnverbindungen verzichtet, so dass diese Expositionsquelle nicht mehr relevant sein dürfte. Wie der Industrieverband CES (Centre Europeen des Silicones) informiert hat, erfolgt das sogenannte „phase-out“, der Organozinnverbindungen bei der Herstellung von Silikonelastomeren auch global. Die Expositionsangaben von RPA im Bericht sollten hinsichtlich der Aktualität geprüft und ggf. angepasst werden.

3.1.2.14 Zusammenfassung der direkten Verbraucherexposition

Eine Zusammenstellung der TDI-Auslastung durch die Exposition über die verschiedenen verbrauchernahen Produkte, teilweise ermittelt auf der Basis von Schätzungen des BfR, ist der Tabelle 1 zu entnehmen, wobei die Verwendung von TBT als Biozid in Verbraucherprodukten nicht mehr berücksichtigt wurde.

⁷ Spezifisches Migrationslimit (SML) bezogen auf eine Gruppe von Substanzen

Tabelle 1: BfR-Berechnungen zur prozentualen TDI-Auslastung von Erwachsenen und Kindern aufgrund von DBT- und DOT-Expositionen

Produkte	% TDI Auslastung Erwachsene	% TDI Auslastung Kind
T-Shirts (BfR)	2,5	19
PVC-Handschuhe (BfR)	33	
PVC-Taschengriffe (RPA)	7	
Spielzeug-Mouthing (BfR)		15
PVC-Sandalen (RPA)	33	33
Zahnabdruckmassen (RPA)	46 ¹⁾	
Silicondichtmassen (RPA)	4 ¹⁾	
2-Komponenten-Silikonmassen (RPA bzw. EuroToxis)	40-87 ¹⁾	
PVC-Lebensmittelverpackungsmaterialien	22 ²⁾	54 ²⁾

¹⁾ temporäre Exposition bezogen auf das Gesamtjahr

²⁾ ermittelt aus analytischen Daten für DOT in Lebensmitteln

Die Aufnahme an Organozinnverbindungen unter worst-case-Annahmen ist bei den in der Tabelle zusammengestellten Produkten nicht zu vernachlässigen. Mit Beiträgen zur TDI-Auslastung von über 10 % sind für Risikominderungsmaßnahmen unter der Richtlinie 76/769 EWG für Erwachsene folgende Anwendungen zu nennen: PVC-Handschuhe und -Sandalen sowie 2-Komponenten-Silikonmassen. Bei Kindern können unter worst-case-Bedingungen PVC-Sandalen und T-Shirts, aber auch Spielzeug einen erheblichen Beitrag leisten. Die Exposition bei Kinderplanschbecken ist zu vernachlässigen. Die Risiken mit Zahnabdruckmassen werden durch andere Empfehlungen oder Rechtsvorschriften reguliert und haben bzgl. Richtlinie 76/769 EWG keine weitere Bedeutung.

3.1.2.15 Handlungsrahmen / Risikominderungsmaßnahmen für DBT und DOT

Das BfR schlägt vor, bei allen verbrauchernahen Produkten, die zu mehr als 10 % zur TDI-Auslastung beitragen, Risikominderungsmaßnahmen vorzunehmen. Dies gilt ganz besonders für Spielzeug, das generell nicht mehr als 10 % zur TDI-Auslastung beitragen sollte.

Die im RPA-Bericht zusammengestellten Daten erlauben eine Differenzierung der Expositionsbeiträge nach den verschiedenen Organozinnverbindungen. Berücksichtigt man das Vermarktungsverbot von TBT als Biozid, so fokussieren sich die relevanten Expositionsbeiträge in den oben gelisteten Produkten auf DBT und DOT. Mit der Einstufung und Kennzeichnung von DBT- und DBT-Verbindungen als reproduktionstoxische Stoffe der Kategorie 2 kann mit der Aufnahme von DBT in die Liste zur Richtlinie 76/769 EEC erreicht werden, dass die Stoffmenge in der Anwendung reduziert wird.

Die RL 2002/72/EG legt für Lebensmittelkontaktmaterialien einen Migrationsgrenzwert für Organozinnverbindungen fest. Bei dieser Festlegung wird allerdings zugrunde gelegt, dass der TDI-Wert durch diesen Expositionspfad zu 100 % ausgeschöpft werden kann. Insofern besteht auch hier Handlungsbedarf im Sinne einer Risikominimierungsmaßnahme.

Bei der Erwägung angemessener Risikominderungsmaßnahmen für den Verbraucher ist zusätzlich die hohe Belastung aus der Umwelt und in Innenräumen zu beachten.

Für verbrauchernahe Produkte wäre ein Anwendungsverzicht hinsichtlich DBT und DOT entsprechend den von RPA vorgeschlagenen Optionen 2 „Begrenzungen der Verwendung von DOT- und DBT-Verbindungen als Stabilisatoren in PVC-Verbraucherprodukten“ und Option 3, „Begrenzung der Verwendung von DOT- und DBT-Verbindungen in Weich-PVC-Produkten“ zielführend. Auch eine Umsetzung nach Option 4 „Begrenzung der Verwendung

von DOT- und DBT-Verbindungen in spezifischen Verbraucherprodukten“ ist empfehlenswert, soweit alle Produkte, die mehr als 10 % zur TDI-Auslastung beitragen könnten, eingeschlossen werden.

3.1.3 Indirekte Verbrauchereexposition (Innenraum)

Aufgrund der hohen Exposition von Kindern mit Organozinnverbindungen gibt das BfR zusätzlich eine Stellungnahme zu der Exposition von Innenraumluft und Hausstaub ab.

3.1.3.1 Exposition über Innenraumluft

Zu der inhalativ über Innenraumluft aufgenommenen Menge an Organozinnverbindungen hat RPA Schätzungen abgegeben, ohne Alternativen zu nennen. Das Vorgehen von RPA zur Berechnung der Exposition über die Inhalation von Innenraumluft in einem Standardraum mit PVC-Boden- und Wandbelag wurde vom CSTE (5) und vom Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER) (6) als Unterschätzung (bedingt durch Annahme einer relativ hohen Luftwechselrate von 0,5 /h und 1 % des Substanzverlustes über den Luftpfad) kritisiert. Piringer et al. (9) haben experimentelle Daten zur Freisetzung erhoben, die eine etwas höhere Abgabe in die Luft belegen. Insgesamt erscheint jedoch dieser Pfad nicht von großer Bedeutung.

3.1.3.2 Exposition über Hausstaub

Die Berechnungen von RPA (1) wurden auf der Basis von Maximalwerten durchgeführt; dabei wurden Hausstaubwerte von Fromme et al. (7) zwar falsch zitiert, wie sich aus einem Vergleich der Angaben in Tab. 5.9, S. 83 und auf S. 53 und S. 57 ergibt. Jedoch wurden die Daten von Fromme et al. nur im Falle des DOT der Berechnung zugrunde gelegt. Die resultierende Abweichung ergibt mit einem Fehler von ca. 1 % TDI für Erwachsene und ca. 5 % TDI für Kinder geringe Einflüsse.

Als deutlich größeres Problem erscheint dem BfR das Heranziehen des Maximalwertes für jede der zinnorganischen Verbindungen aus verschiedenen Studien für die Berechnung sowie die im Gutachten des RPA nicht begründete Auswahl von drei Studien. Hinzu kommt eine sehr hohe Variabilität der Organozinngehalte im Hausstaub, die entsprechend einer Zusammenstellung von Daten aus der Literatur über mehrere Zehnerpotenzen reichen kann (7). Dies wird auf unterschiedliche örtliche Rahmenbedingungen (Bodenbeläge, Reinigung, Nutzung, Lüftung), aber auch auf unterschiedliche Methoden der Probenahme und Probenaufbearbeitung zurückgeführt.

Wie einfach nachzuvollziehen ist, kann die hohe Variabilität der Organozinngehalte in den Hausstaubproben zu erheblichen Unterschieden bei den errechneten Organozinnaufnahmen führen. Weitere Einflussfaktoren von etwas geringerem Gewicht sind unterschiedliche Annahmen zur Menge der Staubaufnahme (Annahmen für die Staubaufnahme bei Kleinkindern schwanken zwischen 100 mg und 500 mg täglich), Körpergewicht (Annahmen zwischen 7,6 kg und 12 kg) und Prozentsatz der aus dem Staub aufgenommenen Menge (30-100 %). Aus den Annahmen von RPA (Maxima der Staubgehalte, orale Staubaufnahme von 200 mg pro Tag, Körpergewicht von 8 kg) folgt, dass die resultierende Berechnung als worst-case-Schätzung verstanden werden muss.

Wie groß der Abstand zwischen typischem Fall und ungünstigen Fällen für diese Berechnungen ist, verdeutlicht die nachfolgende Tabelle 2. Darin werden für die Kalkulation eines typischen und eines ungünstigen Falles Messergebnisse von Al Bitar 2004 (12) aus gepool-

ten belgischen Hausstaubproben zugrunde gelegt. Die Annahmen beziehen sich auf die Standards zur Expositionsabschätzung des Ausschusses für Umwelthygiene aus 1995 (15). In beiden Fällen wird – wie auch bei RPA – eine 100 % Aufnahme angenommen, da der TDI von externen Dosen abgeleitet wird und damit indirekt bereits eine möglicherweise kleiner als 100 %-ige Resorption (allerdings bei der Ratte und nicht aus Hausstaub) in die Berechnung eingegangen ist.

Wie die Tabelle ausweist, ist die Aufnahme eines Kleinkindes im typischen (=mittleren) Fall mit 2 % vernachlässigbar gering. Bei worst case-Annahmen wird der TDI jedoch zu 78 % ausgeschöpft. Die Daten von AI Bitar liegen höher als die von RPA verwendeten Werte. Anzumerken ist, dass in einigen Untersuchungen auch noch deutlich höhere Hausstaubgehalte als die hier zugrunde gelegten, gemessen wurden. Daher spricht sich das BfR dafür aus, der Bewertung der oralen Organozinnaufnahme aus Hausstaub Expositionsannahmen wie im hier dargestellten „ungünstigen Fall“ zugrunde zu legen.

Tabelle 2: Prozentuale TDI-Auslastung von Kleinkindern durch orale Aufnahme aus Hausstaub, Expositionsabschätzungen für typischen, ungünstigen und ungünstigsten Fall

Voraussetzung	Einheit	typischer Fall	ungünstiger Fall	ungünstigster Fall	Bemerkungen/Literatur
Alter	Jahr	1-<4	1-<4	1-<4	
Körpergewicht	kg	9,1	9,1	7,6	typischer und ungünstiger Fall= niedrigster Medianwert der Altersklasse ungünstigster Fall= 5. Perzentil der untersten Altersklasse Ausschuss für Umwelthygiene 1995 (13)
Orale Aufnahmenge Boden- und Staub	mg/d	100	200	200	typischer Fall = höchste Empfehlung für typischen Fall (Bereich 20-100 mg/d); ungünstiger und ungünstigster Fall = mittlere Empfehlung für ungünstigen Fall (Bereich 100-500 mg/d) Ausschuss für Umwelthygiene 1995 (13)
Konzentration im Hausstaub	mg/kg	0,54	2,11	7,4	typischer Fall = Medianwert ungünstiger Fall = 75. Perzentil ungünstigster Fall = Maximalwert Summen der DBT-, DOT-, TBT- und TPT-Gehalte in gepoolten Hausstaubproben, AI Bitar 2004 (12)
Exposition durch orale Staubaufnahme	µg/kg*d	0,00593	0,04637	0,19474	
Ausschöpfung des TDI	%	2	19	78	

3.1.3.3 Quellen für Organozinnverbindungen im Hausstaub

Grundsätzlich kann Hausstaub Organozinnverbindungen aus allen in Innenräumen vorhandenen Produkten enthalten. Der Hinweis von RPA (S. 55, Tab. 3.1), dass die Belastung im Hausstaub vor allem aus dem Einsatz von DBT in Wand- und Fußbodenbelägen resultiert, wird allerdings durch die Literaturzusammenstellung von Fromme et al. (7) unterstützt, nach der DBT von den in RPA angesprochenen Organozinnverbindungen in Hausstaub wie auch in PVC-Fußböden die höchsten Gehalte aufweist.

Nach Daten des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (8) lagen die Organozinngehalte im Hausstaub aus 6 Wohnungen mit PVC-Fußböden deutlich höher als im Hausstaub aus 14 anderen Wohnungen (1399 µg/kg gegenüber 241 µg/kg in der 63 µm-Fraktion, 359 µg/kg gegenüber 90 µg/kg in der 2 mm-Fraktion, jeweils Mediane der Summenwerte). Diese Befunde sprechen gegen die Annahme von EuroToxis, dass DBT im Hausstaub vor allem aus dem früheren Gebrauch von Tributylzinn als Biozid herrührt.

3.1.3.4 Zusammenfassung

Die Berechnungen von RPA zur Exposition über die Aufnahme von Hausstaub stellen aufgrund der Ausgangsannahmen worst-case-Betrachtungen dar. Bei Berechnungen für „typische Fälle“ resultiert eine Aufnahme von nur 2 % des TDI. Weitere Berechnungen mit Einsetzen der Konzentration des 75. Perzentiles⁸ und des Maximalwertes ergeben Werte von 19 % Ausschöpfung bzw. 78 % Ausschöpfung des TDI für Kleinkinder bei einer Annahme von 200 mg Staubaufnahme durch Verschlucken täglich.

3.1.3.5 Handlungsrahmen / Konsequenzen für Risikominderungsmaßnahmen

Bei worst-case-Betrachtung, aber auch für den Fall der Annahme des 75. Perzentiles der Konzentration, leitet sich ein Bedarf an Minderungsmaßnahmen ab, da mehr als 10 % des TDI für Kleinkinder ausgeschöpft wird.

Eine relevante Reduktion der Exposition ist von der Begrenzung von DBT in Weich-PVC-Produkten, wie PVC-Fußboden- und Wandbelägen, zu erwarten, welches in den Studien 50 und mehr Prozent der aufsummierten Konzentration ausmacht (Option 3).

Die Erwartung von EuroToxis, dass die Aufnahme von DBT, TBT und DOT aus Hausstaub aufgrund des Verbotes von TBT in Antifouling-Farben und als Biozid in verbrauchernahen Produkten und aufgrund des Ersatzes von Organozinnstabilisatoren in PVC-Fußboden- und Wandbelägen zurückgehen werde, erscheint zwar plausibel. Begrenzt wird die Wirksamkeit dieser Maßnahmen jedoch durch organozinnhaltige Importwaren und aufgrund der langen Lebensdauer von organozinnhaltigen Bauprodukten wie Fußboden- und Wandbelägen.

4 Referenzen

- 1 Risk and Policy Analysts (RPA): Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds, Final report, September 2005.
http://ec.europa.eu/enterprise/chemicals/docs/studies/organotins_3rd_report_16_sept_2005.pdf
- 2 Risk and Policy Analysts (RPA): Impact Assessment of potential restrictions on the marketing and use of certain organotin compounds, Final Report, Oktober 2007.
<http://ec.europa.eu/enterprise/chemicals/docs/studies/organotins.pdf>
- 3 EuroToxis: Comment on Interim Report: RPA Impact Assessment of Potential Restrictions on the Marketing and Use of Certain Organotin Compounds, Revised Final, August 2007, Report No. 07-EO63

⁸ 75. Perzentil ist der Wert, den 75 % der Proben unterschreiten.

- 4 Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs (Question N° EFSA-Q-2003-110) Adopted on 22 September 2004; The EFSA Journal (2004): 102, 1-119
- 5 Opinion of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) on “Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of organotin compounds (excluding use in antifouling paints)”, 28 May 2004.
http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sct/documents/out231_en.pdf
- 6 Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER): Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of the four organotin compounds TBT, DBT, DOT and TPT, 30 November 2006.
http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scher/docs/scher_o_047.pdf
- 7 Fromme, H., Mattulat, A., Lahrz, T., Rüden, H.: Occurrence of organotin compounds in house dust in Berlin (Germany), Chemosphere 58 (2005): 1377-1383.
- 8 Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit: Organozinnverbindungen im Hausstaub von Wohnungen, Stand Dezember 2005.
http://www.lgl.bayern.de/gesundheits/umweltmedizin/organozinn_hausstaub.htm,
- 9 Piringer, O., Brandsch, J., Benz, H. (Forschungs-GmbH für Analytik und Bewertung von Stoffübergängen, FABES): Migration of Organotin Compounds from PVC Flooring. <http://www.tinstabilizers.com/members/mpdf/MigOtinsPVCFloor.PDF>
- 10 Guidance on the development and use of chemical categories in the HPV chemicals programme,
http://www.oecd.org/document/30/0,3343,en_2649_34377_1916638_1_1_1_1,00.html
- 11 Krätke, R. u. Platzek, T. in Bundesgesundheitsbl – Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz 2004, 47: 810 -813.
- 12 RIVM- Report: Chemicals in Toys, a general methodology for assessment of chemical safety of toys with a focus on elements, Report Nr. 0010278A01, 2006 und Referenzen hierin
- 13 RIVM Report: Health Risk Assessment for Organotins in Textiles, Report-No 613350002, 2000
- 14 Al Bitar, F. (2004): Hazardous Chemicals in Belgian House Dust. Greenpeace Belgium, dated March. <http://www.greenpeace.org/belgium/fr/press/reports/hazardous-chemicals-in-belgian-2>
- 15 Ausschuss für Umwelthygiene der Arbeitsgemeinschaft der leitenden Medizinalbeamten und -beamten des Bundes und der Länder (AUH): Standards zur Expositionsabschätzung. BAGS, Hamburg, 1995
http://www.apug.de/archiv/pdf/Expositionsabschaetzung_Laender_1995.pdf