

AGÖF - Arbeitsgemeinschaft Ökologischer
Forschungsinstitute (Hrsg.)

Umwelt, Gebäude & Gesundheit

**Von Energieeffizienz
zur Raumlufthygiene**

Ergebnisse des 6. Fachkongresses der Arbeitsgemeinschaft Ökologischer
Forschungsinstitute (AGÖF) am 20. und 21. September 2001 in Nürnberg

2001

AGÖF – Springe-Eldagsen

In diesem Buch werden die Beiträge des 6. Fachkongresses der Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF) vom 20. und 21. September 2001 an der Georg-Simon-Ohm Fachhochschule Nürnberg veröffentlicht.

Herausgeber:

Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF)
Geschäftsstelle
im Energie- und Umweltzentrum am Deister
D - 31832 Springe-Eldagsen

Vorstand der AGÖF

Martin Duve und Martin Klima

Wissenschaftlicher Beirat:

Peter Braun, B.A.U.CH., Berlin
Dr. Wolfgang Feist, Passivhaus Institut Darmstadt
Hans-Dieter Hegner, Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen
Martin Klima, INCO-Ingenieurbüro, Aachen
Prof. Hubert Kress, Georg-Simon-Ohm Fachhochschule Nürnberg
Dr. Peter Pluschke, Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Nürnberg
Burkhard Schulze Darup, Architekt, Nürnberg
Jörg Thumulla, AnBUS e.V., Fürth

Schirmherrschaft:

der Bundesminister für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen, Kurt Bodewig

Redaktion: Sabine Weber

Veranstalter:

Analyse und Bewertung von Umweltschadstoffen (AnBUS) e.V.
Mathildenstraße 48
D - 90762 Fürth

Der Kongreß wurde durch die UmweltBank AG Nürnberg unterstützt und fand in Zusammenarbeit mit der Georg-Simon-Ohm Fachhochschule Nürnberg und dem Umweltreferat der Stadt Nürnberg statt.

Die Deutsche Bibliothek - CIP Einheitsaufnahme

Umwelt, Gebäude & Gesundheit : von Energieeffizienz zur Raumlufthygiene ; Tagungsband des 6. AGÖF-Fachkongresses 2001 / AGÖF - Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF) e.V. Bearb. Sabine Weber. - Springe : AGÖF, 2001
ISBN 3-930576-03-1

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung auch von Teilen außerhalb des Urheberrechtgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Autoren, Herausgeber und Verlag, redaktionelle Mitarbeiter und Herstellungsbetriebe haben das Werk nach bestem Wissen und mit größtmöglicher Sorgfalt erstellt. Inhaltliche und technische Fehler sind jedoch nicht vollständig auszuschließen. Die Wahl der Rechtschreiberegeln lag bei den Autoren.

© 2001 Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF) e.V.,
Springe-Eldagsen
Umschlaggestaltung: FingerPrint, Nürnberg Tel: 0911 / 55 11 85
Druck: Fuldaer Verlagsanstalt GmbH, Fulda
ISBN 3-930576-03-1

Organozinnverbindungen in PVC-Böden und Hausstaub

Jörg Thumulla, Wolf Hagenau

1. Einführung

In den letzten Jahren gerieten zunehmend zinnorganische Verbindungen, insbesondere das Tributylzinn (TBT), in das Bewusstsein der Wissenschaft und in die öffentliche Diskussion. Zunächst wurde hauptsächlich eine Schadwirkung bei Meerestieren festgestellt. Seit Beginn des Jahres 2000 sind zinnorganische Verbindungen auch in Bezug auf das menschliche Umfeld in die Schlagzeilen geraten: Tributylzinnverbindungen wurden in Sportkleidung, Babywindeln und Badeartikeln, Sportschuhen, PVC-Fußböden, Kindergummistiefeln oder Barbiepuppen nachgewiesen.

Eine besondere Rolle als Quellen zinnorganischer Verbindungen in Innenräumen spielen großflächig behandelte Einrichtungsgegenstände bzw. ausgelegte Produkte, weshalb PVC-Fußböden eine besondere Relevanz zukommen dürfte. In PVC-Artikeln dienen zinnorganischen Substanzen als Stabilisatoren und werden während des Fertigungsprozesses zugegeben. Die Summe der in Europa produzierten zinnorganischen PVC-Stabilisatoren betrug 15.000 t im Jahr 1999. Davon kamen ca. 750 – 1.000 t hauptsächlich in Hart-PVC-Schäumen, Weich-PVC-Fußboden-Belägen, PVC-Profilen zum Einsatz.ⁱ

Andere Quellen sind der direkte Eintrag durch früher übliche, TBT-haltige Desinfektions- und Material- bzw. Holzschutzmittel. Der Einsatz in diesem Bereich geht stark zurück, es ist jedoch in betroffenen Gebäuden weiterhin mit einem diffusen, aber anhaltenden Eintrag der betreffenden Substanzen zu rechnen.ⁱⁱ

Die hohen Einsatzmengen als PVC-Stabilisatoren stimmen deswegen bedenklich, weil Di- und Tributylzinnverbindungen über eine hohe chronische Toxizität verfügen. So liegt laut BgVV der TDI (*Tolerable Daily Intake*) bei lediglich 0,25 µg/kg KG und Tagⁱⁱⁱ. Dieser Wert liegt deutlich niedriger als der vom Bundesgesundheitsamt/ Umweltbundesamt vorgeschlagene TDI für PCB von 1-3 µg/kg KG und Tag^{iv} oder der vergleichbare ADI-Wert (*Acceptable Daily Intake*) der WHO für PCP von 3µg/kg KG und Tag^v.

Die Hersteller gehen jedoch davon aus, dass die als Stabilisatoren eingebauten Organozinnverbindungen ausreichend fest in die Matrix des Kunststoffes eingebunden sind^{vi}. Belegt wird dies mit einer Laborstudie von Piringer et. al. im Auftrag des Verbandes der Kunststoffherstellenden Industrie^{vii}. Hier wurden u.a in einer Migrationsmeßzelle die Migration der Organozinnverbindungen aus einer PVC-Bodenplatte (0,48 dm²) in darauffliegendes Tenax (2g) bei 40°C untersucht.

Tabelle 1: Emissionsraten aus einem PVC-Fußboden zit. nach Piringer et. al.^{vii}

Tage	DBT ng/dm ²	TBT ng/dm ²
1	25,5	37,5
2	24,5	46,4
4	86,5	81,3
10	35,4	117,2

Aus diesen Daten leiten die Verfasser eine Migrationsrate von 12 µg/m² und Tag

bezogen auf TBTO ab und berechnen bei einer Raumhöhe von 2 m eine zu erwartende max. Raumluftkonzentration von $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ unter der Annahme eines vollkommen geschlossenen Raumes ohne Luftaustausch. Mit der Begründung, dass bei dieser „worst case“-Betrachtung der MAK-Wert von $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um den Faktor 100 unterschritten wird, wird eine mögliche gesundheitliche Gefährdung nicht diskutiert.

2. Zielsetzung

Ziel der von AnBUS e.V. durchgeführten und von Greenpeace e.V. sowie der Stiftung Baubiologie, Architektur – Umweltmedizin Neubeuern unterstützten Studie war es, unter realen Bedingungen zu überprüfen, ob das Vorkommen von Monobutylzinn- (MBT), Dibutylzinn- (DBT) und Tributylzinn- (TBT) Verbindungen in PVC-Produkten – insbesondere aus großflächigen PVC-Bodenbelägen – mit erhöhten Gehalten in der Wohnumwelt in Zusammenhang steht. Weiterhin sollte geprüft werden, ob sich hierdurch eine gesundheitliche Relevanz ergibt, da hierzu noch keine Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen im Wohnumfeld durchgeführt wurden.

3. Vorgehensweise

Auswahl der Haushalte

Für die Studie wurden Material- und Staubproben aus privaten Wohn- und Arbeitsräumen untersucht. Die untersuchten Haushalte wurden überwiegend aus Interessentlisten nach dem Zufallsprinzip ausgewählt. Diese wurden von Greenpeace-Gruppen hauptsächlich im süddeutschen Raum gesammelt. In den privaten Wohn- und Schlafräumen wurden Material- und Staubproben genommen, falls PVC-Fußböden in den Wohnräumen vorhanden waren.

Probenahme

Den Bewohnern wurde aufgetragen, eine Woche vor dem Probenahme-Termin die Böden nicht mehr zu reinigen. Zu jeder Materialprobe eines PVC-Bodens wurde dann von AnBUS e.V. eine Staubprobe des daraufliegenden, ca. 1 Woche alten Hausstaubes mittels ALK-Staubsammelkopf und Glasfiltereinsatz genommen.

Die Materialproben der Weich-PVC-Bodenbeläge konnten mit Teppichmesser und Schere entnommen werden. Gleiches gilt für die einmalig untersuchte Probe der Strukturtapete mit Vinylschaumbeschichtung und der PVC-Sockelleiste.

Probenvorbereitung

Aus den gewonnenen Hausstaubproben wurden grobe Partikel, Fasern usw. manuell entfernt. Der gereinigte Gesamtstaub wurde analog E DIN 38407 (DIN 1998, S. 1-23) mit Diethylether und Hexan versetzt, pentyliert mit Schwefelsäure unterschichtet und die gewonnene organische Phase über Natriumsulfat-Anhydrid getrocknet.

Materialproben wurden im Labor mit der Schere vorzerkleinert, mit flüssigem Stickstoff versprödet und mittels einer Kryomühle (Rotor-Schnellmühle *Pulverisette 14* der Firma *Fritsch*, Idar-Oberstein) bei Siebeinsatz mit Lochdurchmesser 0,5 mm und 12 000 Umdrehungen feinvermahlen.

Analytik

Die Analytik wurde mittels GC–MS durchgeführt. Als interner Standard wurde Dipropylzinn, als 2. interner Standard Tertrapropylzinn zugefügt.

Die aus den Proben gewonnenen Eluate wurden gemäß der Vorschrift der Deutschen Forschungsgemeinschaft^{viii} mittels GC/MS vermessen. Die Bestimmungsgrenze für die

Materialuntersuchungen liegt bei 100 µg/kg, bei den Staubuntersuchungen abhängig von der gewonnenen Staubmenge bei 100-500 µg/kg. Die Ergebnisangaben beziehen sich auf das jeweilige Organozinnkation.

4. Ergebnisse

Konzentrationsverteilungen in den untersuchten PVC-Fußböden und Hausstaubproben

Konzentrationsverteilungen der untersuchten PVC-Fußböden

Die Konzentrationsverteilungen werden anhand der Perzentile beschrieben und werden für DBT exemplarisch graphisch dargestellt.

Tabelle 2: Verteilung der Zinnorganyle im Material

Perzentile	Monobutylzinn µg/kg	Dibutylzinn µg/kg	Tributylzinn µg/kg
10	< 100	< 100	< 100
50	5.500	120.000	< 100
90	35.000	450.000	7.000
98	57.000	520.000	32.000
Max	70.000	920.000	34.000

Die Ergebnisse zeigen, dass Di-Butylzinn-Verbindungen der Menge nach am relevantesten sind, aber Tri-Butyl-Verbindungen als Verunreinigungen bei einigen Materialien ebenfalls einen relevanten Beitrag leisten.

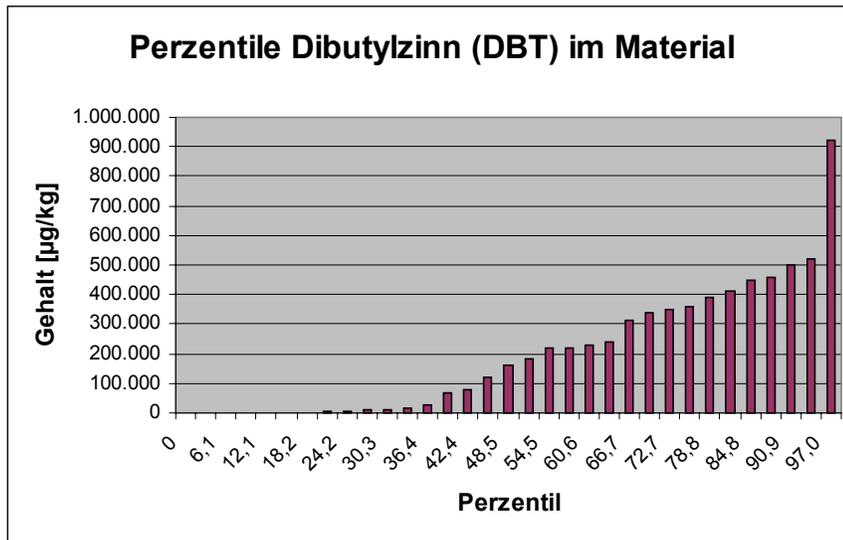


Abbildung 1: Exemplarische Darstellung der Konzentrationverteilung von Dibutylzinn (DBT) im Material

Konzentrationsverteilungen der untersuchten Hausstaubproben

Die Konzentrationverteilungen im Hausstaub werden anhand der Perzentile beschrieben und graphisch dargestellt.

Tabelle 3: Verteilung der Zinnorganyle im Hausstaub, dargestellt als Perzentile

Perzentile	Monobutylzinn µg/kg	Dibutylzinn µg/kg	Tributylzinn µg/kg
10	< 100	< 100	< 100
50	530	3.400	460
90	7.200	413.000	2.600
95	17.000	870.000	2.800
98	19.000	1.500.000	3.000
Max	24.000	2.200.000	15.000

Dibutylzinn (DBT) ist auch im Staub der sowohl nach Anzahl der Funde, als auch mengenmäßig am stärksten vertretene Stabilisator. Tributylzinn konnte in der Hälfte der auf PVC-Böden entnommenen Hausstaubproben nicht nachgewiesen werden. Es ist in der anderen Hälfte der untersuchten Staubproben jedoch als Verunreinigung nicht zu vernachlässigen und erreicht in Einzelfällen sogar extreme Werte.

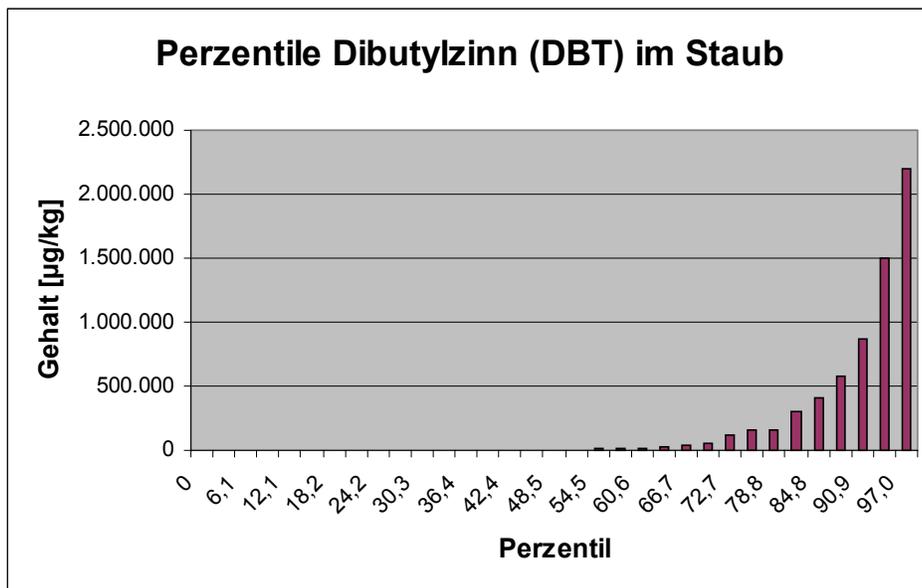


Abbildung 2: Perzentile von Dibutylzinn (DBT) im Staub

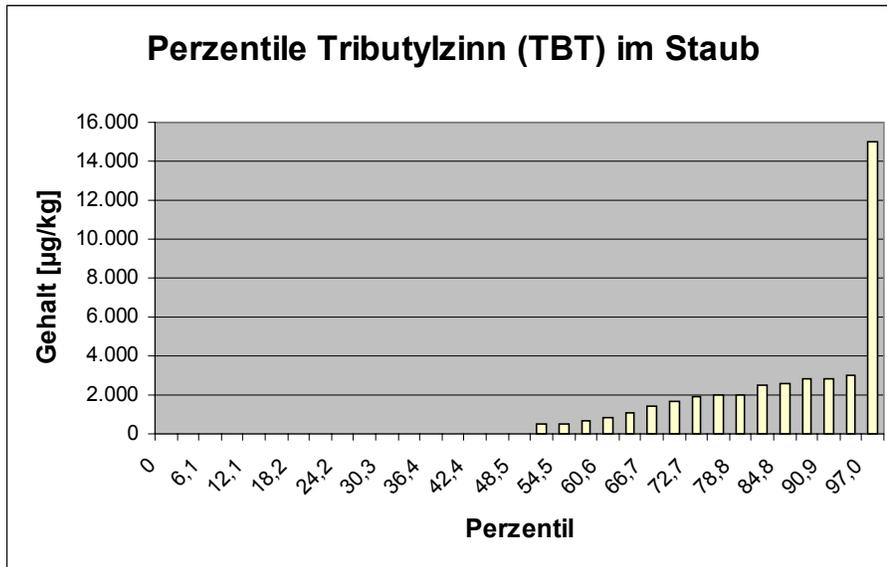


Abbildung 3: Perzentile von Tributylzinn (TBT) im Staub

Verteilungen der Oberflächenbelastung in den untersuchten Räumen

Die Oberflächenbelastung wurde bezogen auf den untersuchten Staub. Da größere Partikel, Haare etc. nach Möglichkeit manuell aussortiert wurden, kann die Gesamtbelastung höher liegen.

Tabelle 4: Verteilung der Oberflächenbelastung* dargestellt als Perzentile

Perzentile	MBT		DBT		TBT	
	µg/m ²	ng/dm ²	µg/m ²	ng/dm ²	µg/m ²	ng/dm ²
50	0,1	1,3	0,5	4,7	< 0,1	1,1
90	1,1	10,9	57,5	575,0	0,7	7,0
95	2,1	21,2	231	2.308	0,9	8,5
Max	3,8	38,0	440	4.400	3,8	37,5

*Staubgehalt ohne manuell aussortierte grobe Partikel, Fasern, etc

Zeitliche Entwicklungen der Zinnorganyl-Gehalte in den untersuchten PVC-Fußböden

Betrachtet man die Zinnorganylgehalte in Abhängigkeit des Alters der untersuchten PVC-Böden, so waren keine eindeutigen Korrelationen nachweisbar. So konnten erhebliche DBT-Mengen sowohl in Proben aus dem Jahr 1982 (~400.000 µg/kg) als auch aus dem Jahr 1999 (~900.000 µg/kg) festgestellt werden. Ähnliches gilt für Tributylzinnverbindungen.

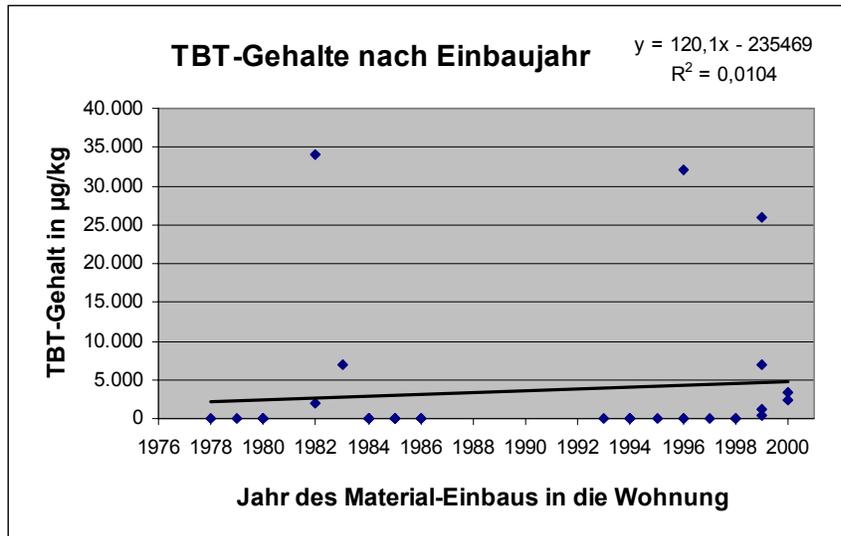


Abbildung 4: Der Gehalt von Tributylzinn (TBT) im Material, geordnet nach dem Jahr des Materialeinbaus in die Wohnung

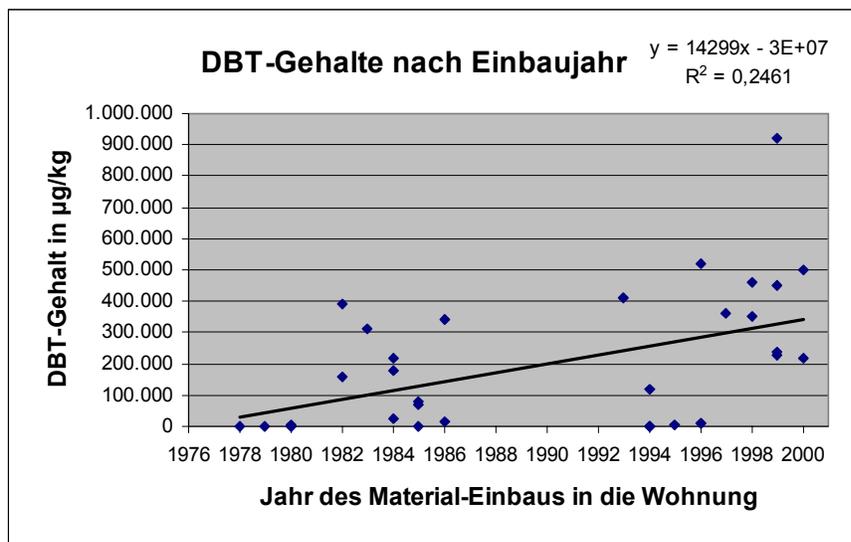


Abbildung 5: Der Gehalt von Dibutylzinn (DBT) im Material, geordnet nach dem Jahr des Materialeinbaus in die Wohnung

Vergleich der Material- und Staubgehalte

Ein Vergleich zwischen den jeweiligen Schadstoffgehalten im Material und Staub kann Hinweise auf einen Übertritt der zinnorganischen Substanzen aus dem PVC-Fußboden in den Hausstaub liefern. Es gibt in einem Gebäude jedoch zahlreiche, schwer zu quantifizierende Faktoren, die das Verhältnis von Material- und Staubkonzentration beeinflussen. Hierzu gehören:

- Luftwechsel

- Nutzungseinflüsse,
- Temperaturverhältnisse, direkte Sonneneinstrahlung
- Reinigungsgewohnheiten
- Oberflächenbeschaffenheiten
- Alterungsverhalten von Materialien und Oberflächen
- Schadstoffeintrag durch weitere Quellen
- Beschichtung von Schadstoffquellen
- Schichtenaufbau der PVC-Fußböden
- Abrieb und mechanische Beanspruchung des Fußbodens
- Zusammensetzung und Adsorptionseigenschaften des Staubes (z.B. durch ein wechselndes Verhältnis der organischen und anorganischen Bestandteile oder variierende Korngrößen und Gesamtoberflächen bedingt).

Insofern ist nicht zu erwarten, dass bei direkter Gegenüberstellung der Ergebnisse signifikante Korrelationen auftreten. Dies zeigen auch die hierfür ermittelten Korrelationskoeffizienten. Aus diesem Grund wurden Hypothesen aufgestellt, um die Vielzahl von Randbedingungen einschränken zu können und so einige Datenpaare, die diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, ablehnen zu können.

Folgende Hypothesen wurden für die Selektion der Datenpaare aufgestellt:

1. Ist der Staubgehalt größer oder nur geringfügig kleiner (Faktor 0,8) als der Materialgehalt, ist von einer weiteren Quelle auszugehen. Ein monokausaler Zusammenhang zwischen Material- und Staubgehalt ist daher nicht zu erwarten.
2. Ist die Verbindung im Staub nicht nachweisbar, ist von einem mehrschichtigen Aufbau des PVC-Bodens auszugehen, bei dem die oberste Schicht das jeweilige Zinnorganyl nicht enthält. Auch hier kann kein direkter Zusammenhang zwischen dem Gehalt des gesamten Materiales und dem Staubgehalt erwartet werden.

Tabelle 5: Korrelationen zwischen Material- und Staubgehalt.

Substanz	n_{ges}	R^2_{ges}	$N_{\text{Hyp. 1}}$	$N_{\text{Hyp. 2}}$	$N_{\text{ber.}}$	$R^2_{\text{ber.}}$
MBT	33	0,0274	6	1	27	0,4864
DBT	33	0,2458	5	3	25	0,6499
TBT	33	0,0085	9	1	23	0,4610

n_{ges} = Zahl der Wertepaare

R^2_{ges} = Korrelationskoeffizient bei Berücksichtigung aller Wertepaare

$N_{\text{Hyp. 1}}$ = Zahl der durch Hypothese 1 abgelehnten Wertepaare

$N_{\text{Hyp. 2}}$ = Zahl der durch Hypothese 2 abgelehnten Wertepaare

$N_{\text{ber.}}$ = Korrelationskoeffizient, der durch die Hypothesen 1 und 2 bereinigten Wertepaare

Ein Korrelationskoeffizient R^2 von 1 entspricht einer 100%igen Korrelation der untersuchten Werte. Ein Korrelationskoeffizient nahe 1 ist jedoch nur bei monokausalen Zusammenhängen unter Laborbedingungen (z.B. Kalibrationsgeraden in der Analytik) zu erreichen. Unter den hier zugrundeliegenden realen Praxisbedingungen mit den o.g. zusätzlichen Randbedingungen kann ein Korrelationskoeffizient von 0,5 als gute Übereinstimmung gelten^{ix}.

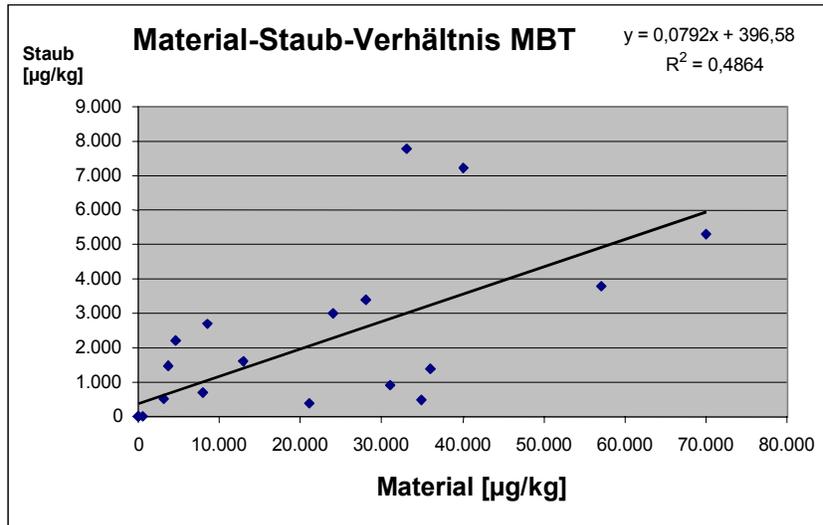


Abbildung 6: Material-Staub-Verhältnis von Monobutylzinn (MBT), nur plausible Werte berücksichtigt

Nach dem Bereinigen der Messwerte durch den Ausschluss abzulehnender Datenpaare ergibt sich eine für Praxisbedingungen sehr gute Korrelation von Staub- und Materialkonzentrationen. Es werden R^2 -Werte von 0,46 für TBT, von 0,49 für MBT und von 0,65 für DBT, die wichtigste Substanz in Material und Staub, erreicht. Eine Korrelation zwischen Material- und Staubkonzentrationen kann daher insbesondere für DBT als gesichert gelten. Dies ist ein Nachweis dafür, dass DBT aus der Kunststoffmatrix austritt und sich im darauf liegenden Hausstaub anreichert. Für MBT ist vom gleichen Sachverhalt auszugehen, bei TBT kann dies trotz der höheren Anzahl abgelehnter Wertepaare immerhin mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden.

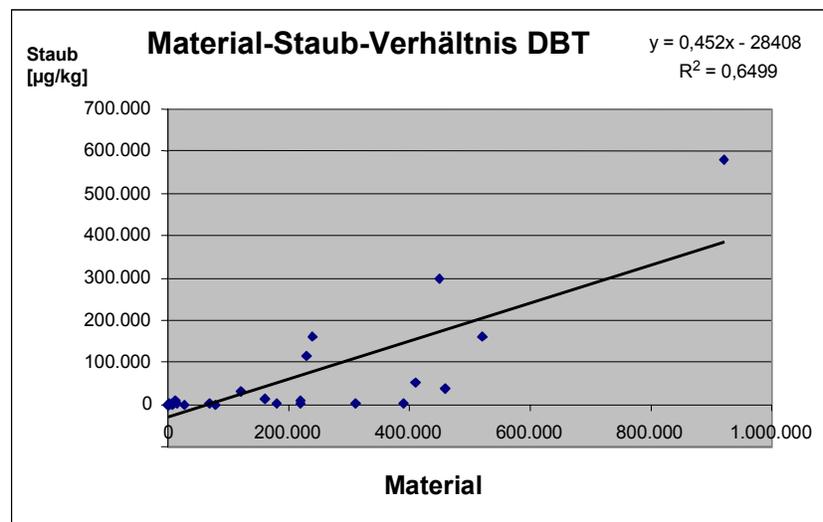


Abbildung 7: Material-Staub-Verhältnis von Dibutylzinn (DBT), nur plausible Werte berücksichtigt

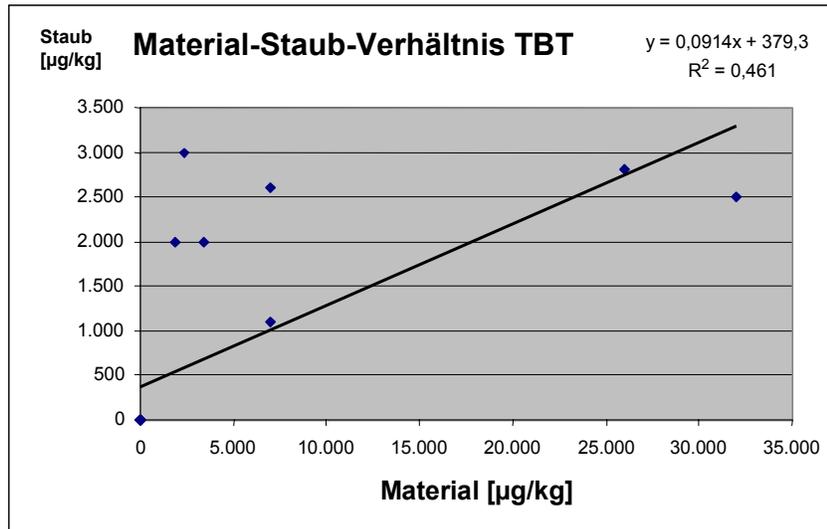


Abbildung 8: Material-Staub-Verhältnis von Tributylzinn (TBT), nur plausible Werte berücksichtigt

Diese Ergebnisse zeigen, dass nachweislich im PVC-Material enthaltene zinnorganische Stoffe in relevanten Mengen in den Hausstaub übergehen und damit physiologisch für den Menschen aufnehmbar sind.

5. Gesundheitliche Relevanz

Toxikologie

In tierexperimentellen Kurz- und Langzeit-Untersuchungen sind verschiedene Wirkungen von TBT-Verbindungen beschrieben worden. Diese betreffen die Leber, das hämatologische und das endokrine System. Die Ursache der in einer Kanzerogenitätsstudie aufgetretenen veränderten Tumorzinidenzen (z.B. der Hypophyse) wird in einer Beeinflussung endokriner und immunologischer Funktionen gesehen. Die Wirkungen auf das Immunsystem werden derzeit als die sensitivsten Parameter der Toxizität bei der Ratte angesehen. Das BgVV (Bundesamt für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin) leitet einen TDI (*Tolerable Daily Intake*) von 0,25 µg/kg KG und Tag für TBTO ab. Das BgVV geht davon aus, dass dieser TDI bei oraler Aufnahme auch für Tributylzinnchlorid (TBTC) herangezogen werden kann.ⁱⁱⁱ Die *Reference Dose for chronic oral Exposure* (RfD) für TBTO liegt laut EPA bei 0,3 µg pro kg Körpergewicht und Tag und damit in gleicher Höhe^x.

Da DBT-Verbindungen nach den bisher vorliegenden Untersuchungen offenbar ein ähnliches Wirkprofil und möglicherweise eine ähnliche immuntoxische Wirkpotenz wie TBT-Verbindungen aufzeigen, geht das BgVV vorläufig von einem identischen TDI wie für TBT-Verbindungen (0,25 µg/kg KG und Tag) ausⁱⁱⁱ. Diese Annahme legt nahe, dass Tributyl- und Dibutylzinnverbindungen als Summe im Sinne einer Gesamtbelastung bewertet werden können.

Ableitung von Bewertungskriterien

Aufgrund der in den realen Wohnungen, bzw. Wohn- und Nutzungssituationen auftretenden Schadstoffwerte müssen die Zinnorganyl-Mengen betrachtet werden, welche die Bewohner der untersuchten Wohnräume wahrscheinlich aufnehmen. Die Belastungs-

situation von am Boden spielenden Kindern im Krabbelalter muss dabei besonders betrachtet werden, da sie intensiver mit dem Hausstaub in Kontakt kommen.

Ein Rechenmodell zur Beurteilung biozidbelasteter Hausstäube wurde vom Stadtgesundheitsamt Frankfurt am Main in einer Informationsschrift vorgeschlagen, die sich an die Bewohner ehemaligen US-Housings richtete^{xi}. Diese Abschätzung für verschiedene Biozide entstand in Kontakt mit dem Umweltbundesamt und BgVV. Sie wurde schließlich von der Ad-Hoc-Arbeitsgruppe aus Mitgliedern der Innenraumlufthygienekommission und dem Ausschuss für Umwelthygiene der Arbeitsgemeinschaft der obersten Landesgesundheitsbehörden aufgegriffen und im Bundesgesundheitsblatt unter dem Titel „DDT in US-Housings“ veröffentlicht^{xii}. Ein analoges Modell wurde vom Umweltbundesamt zur Abschätzung der Gesundheitsgefahr durch PAK-belasteten Hausstaub in Wohnungen mit Parkettböden verwendet.^{xiii}

Zur Abschätzung für den schlimmsten Fall (worst-case) der Gefährdung von Bewohnern wurde daher folgende Situation betrachtet:

1. ein einjähriges Kind spielt am Boden,
2. dieses Kind nimmt etwa 100 mg Hausstaub pro Tag durch Hand-Mund-Kontakt auf,
3. der darin enthaltene Schadstoffgehalt wird vollständig vom Organismus aufgenommen (resorbiert),
4. maximal 10% des TDI- bzw. RfD-Wertes soll über die Aufnahme von Bodenstaub erreicht werden, da weitere Aufnahmewege, beispielsweise über die Nahrung oder die Haut, ebenfalls berücksichtigt werden müssen,
5. da sich diese Betrachtung nur auf Situationen von Belastungen mit einer Substanz bezieht, wurde für das Vorliegen multifaktorieller Belastungen, beispielsweise mit mehreren Bioziden, PAK oder PCB, über einen Sicherheitsfaktor von 10 ein Prüfwert abgeleitet. Bei dessen Überschreiten sollen zunächst weitere Untersuchungen zum Überprüfen einer Mehrfachbelastung erfolgen.

Dieser Definition nach ergibt sich ein Handlungsbedarf, wenn bei mehreren Substanzen der Prüfwert überschritten wurde. In diesen Fällen sind synergistische oder zumindest additive Wirkungen aufgrund ähnlicher Wirkungsmechanismen anzunehmen bzw. sie können nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Legt man die o.g. Ableitung zugrunde, kommt man für DBT und TBT zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 6: Handlungs- und Prüfwerte für Di- und Tributylzinnverbindungen im Hausstaub

Tolerierbare Aufnahmemenge pro Tag und Kilogramm Körpergewicht [vorgegeben von]	Handlungswert [µg/kg] im Staub	Prüfwert [µg/kg] im Staub
0,25 µg/kg/d [TDI / WHO, 1999]	2 500	250
0,3 µg/kg/d [RfD, EPA, 1997]	3 000	300

6. Diskussion

Gesundheitliche Relevanz

Aufgrund der guten Korrelationskoeffizienten zwischen dem Organozinn-Gehalt von PVC-Fußböden und dem darauf liegenden Hausstaub kann ein Austritt dieser Substanzen in den Hausstaub und damit die physiologische Verfügbarkeit nachgewiesen werden. Wendet man die oben auf Basis offizieller Empfehlungen abgeleiteten Richtwerte für den Hausstaub auf die untersuchten Haushalte an, kommt man zu folgendem Ergebnis:

- Bei DBT wird in 18 von 33 Fällen (54,5%) der Handlungswert überschritten. In 33% der Fälle wurde der Handlungswert um mindestens den Faktor 10 und in 15% immer noch um den Faktor 100 überschritten. Die am höchsten belastete Staubprobe (entsprechend 3%) liegt um den Faktor 1000 über dem Handlungswert. In insgesamt 24 Fällen (72,7%) ist mindestens der Prüfwert überschritten und nur in 9 Fällen besteht keinerlei Anlass zur Besorgnis.
- Bei TBT sind in 2 von 33 Fällen (6,1%) sowohl Prüf- als auch Handlungswert überschritten, in insgesamt 15 Fällen (45,5%) ist mindestens der Prüfwert überschritten und nur in 18 Fällen besteht kein Anlass zur Besorgnis.
- Betrachtet man DBT und TBT als Summe im Sinne einer Gesamtbelastung, entspricht die Situation in etwa der Betrachtung von DBT.

Dieses Ergebnis ist aufgrund der hohen Überschreitung der Eingreifwerte als besorgniserregend einzustufen und zeigt einen dringenden Handlungsbedarf auf, auch wenn die toxikologische Datenbasis für die Bewertung insbesondere des DBT noch sehr unvollständig ist. Die hohe Überschreitung des Eingreifwertes bis zum 1000-fachen erübrigt hierbei eine Diskussion, ob das angewandte Aufnahmemodell durch Zugrundelegung einer zu hohen Aufnahmemenge oder einer zu hohen Resorptionsrate zu einer Überschätzung um den Faktor 10 führt.

Vergleich der Ergebnisse mit im Labor ermittelten Migrationsraten

Um die Ergebnisse der AnBUS-Studie mit der vom Verband der kunststoffherstellenden Industrie in Auftrag gegebenen Laborstudie^{vii} vergleichen zu können, werden zwei Vorgehensweisen angewandt: Zum einen wird die im Laborexperiment veröffentlichte Oberflächenbeladung auf den Tenax-Gehalt umgerechnet, der mit einer üblichen Staubbelegung eines Bodens vergleichbar ist. Zum anderen werden die Oberflächengehalte aus der AnBUS-Studie berechnet, wobei zu berücksichtigen ist, dass größere Partikel, Haare etc. manuell aussortiert wurden und eher nicht davon auszugehen ist, dass 100% des Staubes beim Saugen erfasst wurden.

Tabelle 7: Vergleich der umgerechneten Organozinngehalte nach [vii] mit den Ergebnissen der AnBUS-Studie

Perzentile	Dibutylzinn ng/dm ²	Tributylzinn ng/dm ²
50. Perzentil (AnBUS e.V.)	4,7	1,1
95. Perzentil (AnBUS e.V.)	2308	8,5
Max. (AnBUS e.V.)	4400	37,5
Simulierter Staubgehalt nach 10 Tagen (Piringer et. al.)	35,4	117,2

Das Ergebnis zeigt, dass die von Piringer et. al. in einer exemplarischen Untersuchung festgestellte Höhe der Oberflächenladung in der Größenordnung der in der AnBUS-Studie

gewonnen Oberflächenbelastung liegt. Hierbei fällt auf, dass der von Piringer et. al. festgestellte Dibutylzinngengehalt eher im unteren Bereich und der Tributylzinngengehalt deutlich im oberen Bereich der von AnBUS festgestellten Konzentrationsverteilung liegt. Ob dies methodische oder statistische Ursachen hat, kann wegen des exemplarischen Charakters der Studie von Piringer et. al. nicht weiter geprüft werden. Die in der AnBUS-Studie festgestellten Verhältnismuster zwischen DBT und TBT stimmen zwischen Material und Staub überein, während bei Piringer et. al. sich das Verhältnis DBT/TBT im Material von etwa 100:1 um den Faktor 300 in das Verhältnis 1:3 im Tenax ändert.

Im nächsten Schritt werden nicht die Oberflächengehalte miteinander verglichen, sondern, weil für die gesundheitliche Betrachtung wichtiger, die Staub- bzw. Tenaxgehalte: Da im Laborexperiment von Piringer et. al. mit 4.000 mg/dm eine im Vergleich zu der üblichen Oberflächenbelastung mit Hausstaub hohe Beladung mit Tenax vorhanden war, wird diese im folgenden auf eine übliche Oberflächenbelastung mit Hausstaub umgerechnet. Diese liegt bei Böden ohne textilen Bodenbelag gemäß dem Umweltsurvey^{xiv} unterhalb von 24,5 mg/m² und Tag (95. Perzentil), nach 10 Tagen also 245 mg/m² oder 2,45 mg/dm². Mangels Vergleichsdaten muss hierbei davon ausgegangen werden, dass sich 100 % der im Laborversuch in Tenax adsorbierten Organozinnmenge von der um den Faktor 1600 geringeren Staubmenge adsorbiert würde. Die durch diese Korrektur erhaltenen Konzentrationen, bezogen auf einen üblichen Staubgehalt (DBT/TBT_{bez. auf Staub}) sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 8: Umrechnung der Emissionsraten aus einem PVC-Fußboden nach vii auf eine übliche Hausstauboberflächenbelastung.

Tage	DBT ng/dm ²	DBT ¹ _{Tenax} µg/kg Tenax	DBT _{bez. auf Staub} µg/kg Tenax	TBT ng/dm ²	TBT ¹ _{Tenax} µg/kg Tenax	TBT _{bez. auf Staub} µg/kg Tenax
1	25,5	6,4	10.200	37,5	9,4	15.000
2	24,5	6,2	9.800	46,4	11,6	18.560
4	86,5	21,6	34.600	81,3	20,3	32.520
10	35,4	8,9	14.160	117,2	29,3	46.880

¹ Rückrechnung aus der veröffentlichten Flächenbelastung auf den Tenaxgehalt

Vergleicht man die so erhaltenen Ergebnisse dieser sicherlich groben Abschätzung mit den Ergebnissen der AnBUS-Studie, so liegen die erhaltenen Ergebnisse in der Größenordnung der hier festgestellten Hausstaubgehalte. Auch hier fällt auf, dass der von Piringer et. al. festgestellte Dibutylzinngengehalt eher im unteren Bereich und der Tributylzinngengehalt deutlich im oberen Bereich der von AnBUS festgestellten Konzentrationsverteilung liegt.

Tabelle 9: Vergleich der umgerechneten Organozinngehalte nach vii mit den Ergebnissen der AnBUS Studie

Perzentile	Dibutylzinn µg/kg	Tributylzinn µg/kg
50. Perzentil (AnBUS e.V.)	3.400	460
95. Perzentil (AnBUS e.V.)	870.000	2.800
Max. (AnBUS e.V.)	2.200.000	15.000
Simulierter Staubgehalt nach 10 Tagen (Piringer et. al.)	14.160	46.880

Gegen diesen Vergleich wird sicherlich einzuwenden sein, dass das Adsorptionsvermögen der Hausstaubschicht geringer ist als das der deutlich dickeren Tenaxschicht. Durch Effekte wie mechanischem Abrieb beim Benutzen des Fußbodens kann dieser jedoch (teilweise) wieder kompensiert werden. Insgesamt ist jedoch mit Sicherheit

davon auszugehen, dass sich nicht die gesamte aus dem Bodenbelag migrierte Organozinnkonzentration im Hausstaub wiederfindet.

Die Diskussion über diesen Anteil erübrigt sich jedoch, wenn man den entgegengesetzten Fall betrachtet, dass 100% der emittierten Organozinnverbindungen in die Raumluft gelangt: Aus den in der Migrationszelle ermittelten Migrationsrate ($12 \mu\text{g}/\text{m}^2$ und Tag, als TBTO) leiten Piringer et al.^{xv} bei einer Raumhöhe von 2 m unter der Annahme eines mit diesem PVC-Boden ausgelegten, vollkommen geschlossenen Raumes ohne Luftaustausch eine zu erwartende maximale Raumluftkonzentration von $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nach einem Tag ab. Mit der Begründung, dass bei dieser „worst case“-Betrachtung der MAK-Wert von $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ um den Faktor 100 unterschritten wird, wird von Piringer et. al. eine mögliche gesundheitliche Gefährdung nicht weiter diskutiert.

Legt man reale Verhältnisse (eine in Gebäuden übliche Luftwechselrate von $0,3^{\text{xvi}}$ und eine Höhe von 2,6 m) zugrunde, stellt sich innerhalb von 10 h eine Gleichgewichtskonzentration von etwa $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ein. Die Konzentration von $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wird bereits nach etwa 4 Stunden überschritten. Bei üblichen Luftwechselraten in Gebäuden, die zumindest die Anforderung der aktuellen Wärmeschutzverordnung erfüllen und nicht über eine kontrollierte Lüftung verfügen, ist bei kühlem, windstillem Wetter von einer Luftwechselrate von 0,1 auszugehen.^{xvii} Bei dieser Luftwechselrate stellt sich nach etwa 24h eine Ausgleichskonzentration von $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ein. In Anbetracht der vom ehemaligen Bundesgesundheitsamt (und jetzigen BgVV) abgeleiteten maximalen Raumluftkonzentration^{xviii} von $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für TBTO müssen die Ergebnisse der Studie von Piringer et. al. bedenklich stimmen, unabhängig welche Anteile der migrierten Organozinnverbindungen im Hausstaub oder in der Raumluft wiederzufinden sind.

7. Fazit

Angesichts der Ergebnisse dieser Studie und der exemplarischen Laboruntersuchung im Auftrag des Verbandes der Kunststoffherstellenden Industrie erscheint es unverständlich, weshalb Gebäude mit großem Aufwand auf PCB und Holzschutzmittel untersucht und saniert werden, ohne dabei Auswirkungen von Organozinnverbindungen aus PVC-Fußböden zu prüfen. Hier ist dringender Handlungsbedarf gegeben.

1. Literatur

-
- i UBA & BgVV (Umweltbundesamt und Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin): *Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000 zu Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland*, Teil B, Seite 6, Berlin, 2000
- ii ebd. Teil B, S.11ff
- iii BgVV (Bundesamt für Gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin), *Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten* (Stellungnahme vom 6. März 2000)
- iv zit. nach M. Hassauer und F. Kalberlah, *Polychlorierte Biphenyle*, in *Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen*, 2. Erg.-Lfg. IV/2000, Hrsg. T. Eikmann.
- v zit. nach F. Kalberlah, N. Frijus-Plessen, P. Griem, *Pentachlorphenol*, in *Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen*, 1. Erg.-Lfg. 12/99, Hrsg. T. Eikmann.
- vi AGPU (Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt: Schreiben an den AnBUS (Analyse und Bewertung von Umweltschadstoffen) e.V. vom 23.05.2000
- vii O. Piringer, J. Brandsch und H. Benz *Migration von Organozinnverbindungen aus PVC-Bodenbelägen*, Auftraggeber: Verband Kunststoffherstellende Industrie, Fabes Forschungs-GmbH für Analytik und Bewertung von Stoffübergängen, Oktober 2000, zu beziehen über die Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt, Bonn
- viii DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft): *Analytische Methoden, Meth.-Nr. 1 Organozinnverbindungen, Speziesanalyse*, Oktober 1992, Band 1, Seite 1-7
- ix Benninghaus, H.: *Deskriptive Statistik*, 6. Aufl. Stuttgart: Teubner, 1989
- x EPA (Environmental Protection Agency, USA) (1997): Toxicological Review: Tributyltin Oxide, Washinton D. C., <http://toxnet.nlm.nih.gov> Internetabfrage vom 23.03.2001
- xi Stadtgesundheitsamt Frankfurt a.M.: *An die Bewohner der ehemaligen US-Housings in Frankfurt am Main*, Informationsschrift vom 28.08.1998.
- xii AD-HOC-Arbeitsgruppe (aus Mitgliedern der Innenraumlufthygiene-kommission des Umweltbundesamtes und des Ausschusses für Umwelthygiene der Arbeitsgemeinschaft der obersten Landesgesundheitsbehörden) (1999): *DDT in US-Housings*. In: Bundesgesundheitsblatt, 42. Jahrgang, S.88
- xiii U. Heudorf und H.-J. Moriske, *Auftreten von PAK-Belastungen in Wohnungen mit Parkettböden in Handbuch für Bioklima und Lufthygiene*, 1. Ergänzungslieferung 4/99, Hrsg. Moriske, H.-J. & Turowski, E., Ecomed Landsberg/ Lech, 2000:
- xiv Krause et. al, *Umweltsurvey Band IIIa Wohn-Innenraum: Spurenelementgehalte im Hausstaub.*, WaBuLu-Hefte 2-91, Berlin 1990
- xv Fabes Forschungs-GmbH für Analytik und Bewertung von Stoffübergängen: *Migration von Organozinnverbindungen aus PVC-Bodenbelägen*, Oktober 2000, zu beziehen über die Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt, Bonn

-
- xvi Panzhauser et. al., *Luftwechselzahlen in österreichischen Wohnungen*, Technische Universität Wien im Auftrag des österreichischen Bundesministerium für Bauten und Technik (undatiert)
- xvii Werner, J, *Grundlagen und Anforderungen an die Wohnungslüftung*, in Energie Effizientes Bauen 2/2001
- xviii Bundesgesundheitsamt, Bekanntmachungen des BGA: Holzschutzmittel. Mitteilung I Bundesgesundheitsbl, 29/86, Mitteilung II Bundesgesundheitsbl. 7/89, Mitteilung III Bundesgesundheitsbl. 1/90.