

Organische Zinnverbindungen in Strandsand

**Ableitung von Richtwerten zur Gefährdungsabschätzung und gesundheitlichen
Beurteilung von Bodenkontaminationen mit organischen Zinnverbindungen**

**Stellungnahme und Vorschlag der norddeutschen Arbeitsgruppe
(HB, HH, MVP, NS, SH)
unter Beteiligung des Umweltbundesamtes**

2005

Mitglieder der Arbeitsgruppe

Dr. Birger Heinzow (Landesamt für Gesundheit und Arbeitssicherheit des Landes Schleswig-Holstein, Kiel), Berichterstatter

Priv.-Doz. Dr. Ludwig Müller (Senator für Arbeit, Frauen, Gesundheit, Jugend und Soziales des Landes Bremen)

Dr. Inga Ollroge (Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Hamburg)

Dr. Wilfried Puchert (Landeshygieneinstitut Mecklenburg-Vorpommern, Schwerin)

Dr. Roland Suchenwirth (Niedersächsisches Landesgesundheitsamt, Hannover)

Prof. Dr. Konstantin Terytze (Umweltbundesamt und FU Berlin)

Dr. Andreas Zeddel (Landesamt für Natur und Umwelt des Landes Schleswig-Holstein, Flintbek)

Auftraggeber:

Ministerium für Soziales, Gesundheit,
Familie, Jugend und Senioren des
Landes-Schleswig-Holstein

Impressum

LGA S-H Kiel
Dezernat 50, Umweltbezogener Gesundheitsschutz
Brunswikerstr. 4
D 24105 KIEL
Kontakt: Birger.Heinzow@lgash-ki.landsh.de

Mai 2005

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

1. Gegenstand der Bewertung
2. Ergebnis
3. Begründung
 - 3.1 Risikobewertung
 - 3.1.1 Stoffbeschreibung
 - 3.1.2 Gefährdungspotential / Toxikologische Bezugsgrößen
 - 3.1.3 Exposition
 - 3.1.3.1 Oral
 - 3.1.3.2 Dermal
 - 3.1.3.3 Inhalativ
 - 3.1.4 Risikocharakterisierung
 - 3.1.4.1 Zusammenstellung der Kenndaten für TBT (OZV)
 - 3.1.4.2 Pfadbetrachtung
 - 3.1.4.3 Gefahrenbezug
 - 3.1.4.4 Vorsorgebezug
4. Ökotoxikologische Einstufung von OZV-Gehalten in Sedimenten
5. Risikomanagement
6. Literatur

Einleitung

Im folgenden wird eine Risikoabschätzung für zinnorganische Verbindungen in Strandsand in Form eines gefahrenbezogenen und vorsorgebezogenen **Richtwertes (RW)** vorgelegt. Die Expositions Betrachtung und Herstellung eines Gefahrenbezuges erfolgt in Anlehnung an die Methodik der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) zur Ableitung von Prüfwerten für Kinderspielflächen.

Wegen der überregionalen Bedeutung dieser Frage erfolgte die Ableitung eines Richtwertes für Strandsand gemeinsam mit dem Umweltbundesamt und den norddeutschen Bundesländern Bremen, Hamburg, Mecklenburg-Vorpommern Niedersachsen und Schleswig-Holstein. Ausgangspunkt waren Untersuchungen von Strandsand und Sedimenten von Küstenabschnitten in der Nähe von Häfen und Werftstandorten, die Rückstände mit organischen Zinnverbindungen aufzeigten.

1. Gegenstand der Bewertung

Untersuchungen auf organische Zinnverbindungen (OZV) ergeben in Abhängigkeit vom Eintrag/Standort unterschiedliche Gehalte in küstennahen Sedimenten und Strandsänden (LANU 2001). Durch Aufspülungen von Sedimenten kann es zur Belastung von Stränden kommen, die als Bade-/Freizeitstrände genutzt werden.

Organische Zinnverbindungen, hauptsächlich Tributylzinnoxid, wurden als Biozide über Jahrzehnte in Antifoulinganstrichen in der Berufs- und Sportschiffahrt verwendet. Seit dem 1. Januar 2003 ist die Verwendung von Tributylzinnverbindungen (TBT) für Unterwasseranstriche innerhalb der EU verboten, es dürfen nur noch TBT-freie Antifoulingfarben eingesetzt werden. Verstöße gegen das Verbot des Einsatzes von TBT-haltigen Mitteln können nach der Chemikalien-Verbotsverordnung sowie nach der Gefahrstoffverordnung geahndet werden.

OZV sind als endokrin wirksame Substanzgruppe ökotoxikologisch von großer Bedeutung und führen bereits im Konzentrationsbereich von unter 50 µg/kg Sediment zu Imposex bei Mollusken (Oehlmann 2000). Ökologische/Ökotoxikologische Beurteilungskriterien sind jedoch nicht für die menschliche Nutzung übertragbar.

In Ermangelung verbindlicher Regelungen für Bodenbelastungen mit zinnorganischen Verbindungen werden gesundheitliche Beurteilungswerte für das Expositionsszenario der Strandnutzung durch Kleinkinder und Badegäste analog zu den Verfahren der BBodSchV für Kinderspielflächen abgeleitet.

Toxikologische Grundlagen und bisherige Risikobewertungen für TBT und andere zinnorganische Verbindungen finden sich in veröffentlichten Stellungnahmen und Monographien (Appel et al. 2000, Appel 2004, BGVV 2000, EFSA 2004, UNEP/FAO 2002, US-EPA 1997, WHO 1996, WHO 1999).

2. Ergebnis

Unter Verwendung der Methodik der BBodSchV (Bundesanzeiger Nr. 161 a, 1999) wird ein gefahrenbezogener Prüfwert-analoger Richtwert für Kinderspielflächen von 25 mg OZV¹/kg Sand bzw. Boden abgeleitet. Dieser Wert gilt auch für die Nutzung von Stränden durch Menschen und Exposition über orale und dermale Aufnahme und schließt Badegäste und Kleinkinder ein.

In Hinblick auf das Qualitätsziel „gesundes Baden an norddeutschen Küsten“ wird ein umwelthygienischer Vorsorgewert von 0,5 mg OZV/kg Sand bzw. Boden vorgeschlagen.

Belastungen von Strandsänden und Küstensedimenten liegen in einem Bereich zwischen < 0,005 bis 0,03 mg OZV/kg TM.

¹ OZV bezieht sich im gesamten Text auf die jeweiligen Kationen der organischen Zinnverbindung(en)

3. Begründung

3.1 Risikobewertung

3.1.1 Stoffbeschreibung

Zur Charakterisierung organischer Zinnverbindungen wird auf deutsche Berichte (BGVV 2000, BfR 2002, Gies 2003, Nestler und Terytze 2005), internationale Monographien (WHO 1990, 1996, 1999, UNEP/FAO 2002, US-EPA 1997) und die aktuelle Stellungnahme der EFSA (2004) verwiesen.

In Sedimentuntersuchungen werden neben trisubstituierten Verbindungen (TBT und TPT) aus biozider Anwendung weitere zinnorganische Substanzen nachgewiesen (ARGE Elbe 1999), wobei es sich sowohl um Abbauprodukte von TBT (Di-n-butylzinn/DBT und Mono-n-butylzinn/MBT) als auch um Umwelteinträge von anderen organischen Zinnverbindungen aus unterschiedlichen Anwendungen (z.B. zinnorganische Stabilisatoren in Kunststoffen) handelt .

Für die toxikologische Bewertung sind vor allem die trisubstituierten Verbindungen Tributylzinn (TBT) und Triphenylzinn (TPT) als auch Dibutylzinn (DBT) wichtig.

In Sedimenten in der Nähe von Häfen und Schifffahrtstraßen werden Konzentrationen von > 100 µg OZV/kg Trockenmasse gefunden (LANU 2001).

Tabelle 1: Organozinnkationengehalte [µg OZV/kg TM] in Sedimenten der Kieler Förde (nach LANU 2001)²

Standort	MBT	DBT	TBT	TPT
Seebad Düsternbrook	43	98	132	n.n.
Strander Bucht	167	186	37	15
Heikendorfer Bucht	32	18	188	n.n.

Der Umwelteintrag ist in jüngster Zeit rückläufig (Gies 2003).

In Altablagerungen übersteigt die Summe der TBT-Metaboliten Monobutylzinn und Dibutylzinn den Gehalt an TBT. Ein Quotient ($([MBT + DBT]/ TBT) > 1$) spricht deshalb für einen zurückliegenden Eintrag von TBT.

² Beim Vergleich mit anderen Konzentrationsangaben ist zu beachten, dass diese in Veröffentlichungen unterschiedlich als Organozinnkation, Organozinn-Salz oder Zinn-Gehalt angegeben werden.

Tabelle 2: Physikochemische Daten von bioziden Umweltkontaminanten (n. RAIS 2005) Tributylzinnoxid (TBTO) und Pentachlorphenol (PCP)

Substanz	Log P _{o/w}	K _h (Henry-K)	Dermaler-Abs. Faktor	Permeabilität [cm/h]
TBTO	3,84	3860	0,01	0,000234
PCP	3,7 - 5,12	0,000001	0,25	0,195

3.1.2 Gefährdungspotential / Toxikologische Bezugsgrößen

Tolerierbare tägliche Aufnahmemengen (TDI)

Tolerierbare resorbierte Dosis (TRD)

Für die toxikologisch relevanten zinnorganischen Verbindungen werden aus Tierversuchen abgeleitete tolerierbare Dosen (TDI-Werte) herangezogen.

Der NOAEL für Tributylzinnoxid (TBTO) liegt bei 0.5 ppm TBTO im Futter, entsprechend 0.025 mg/kg KG und Tag (Vos et al. 1990, Penninks 1993). Bei Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 100 ergibt sich ein TDI (Tolerable Daily Intake) von 0.00025 mg/kg KG und Tag für TBTO (Penninks 1993, WHO 1996, WHO 1999). Ein TDI für DBT-Verbindungen ist bisher nicht hergeleitet worden, da bisher keine geeignete Langzeit-Studie zur Festlegung eines NOAEL durchgeführt wurde. Da DBT und TPT nach den vorliegenden Untersuchungen offenbar ein ähnliches Wirkprofil und eine ähnliche immuntoxische Wirkpotenz wie TBT-Verbindungen aufzeigen, wird von der EFSA ein identischer Gruppen-TDI für TBT, DBT, TPT und DOT³ nämlich 0.00025 mg/kg KG vorgeschlagen⁴ (EFSA 2004).

³ Di-n-Octyl-Zinn; verwendet als PVC-Stabilisator, ohne nennenswertes Vorkommen in marinen Sedimenten

⁴ der TDI beträgt 0,0001 mg/kgKG mit Bezug auf den Zinn-gehalt („TBT-Sn“) bzw. 0,27 mit Bezugsangabe TBT-Chlorid.

Eine Risiko-Abschätzung kann unter Verwendung eines OZV-Summenwertes aus DBT + TBT + TPT erfolgen. Im folgenden wird deshalb der Begriff OZV stellvertretend für die Summe aller TBT, DBT und TPT-Verbindungen gebraucht.

In den Ableitungen kann MBT wegen der marginalen Bedeutung toxikologisch außer Acht gelassen werden.

Bei der Pfad-Pfad Extrapolation ist nicht von der tolerierbaren zugeführten Dosis (TDI) sondern von der resorbierten Dosis auszugehen. Die tolerierbare resorbierte Dosis (TRD) errechnet sich aus der jeweiligen Dosis und der entsprechenden Resorption nach oraler Aufnahme. Diese beträgt für TBT bei der Ratte zwischen 20 und 55 %. Bei Untersuchungen an Baboonaffen wurde eine orale Resorption von 54 % festgestellt (Hümpel et al. 1986); die Resorption von DBT und TPT liegt in vergleichbarer Größenordnung von 40 % (EFSA 2004).

Es wird für die OZV von einer mittleren Resorption von 30 % für den oralen Pfad ausgegangen. Um die resorbierte Menge bei oraler und dermalen Aufnahme vergleichen zu können, ist der TDI Wert deshalb als TRD-Wert umzurechnen. Dem oralen TDI-Wert von 0,25 µg/kgKG entspricht somit als TRD-Wert eine resorbierte Menge von 0,075 µg/kg KG /Tag (tolerierbare resorbierte Dosis).

Tabelle 3: TDI-Werte und TRD-Werte für OZV (n. BGVV 2000, EFSA 2004)

Organische Zinnverbindung	TDI (zugeführte Dosis)	TRD# (resorbierte Dosis)
Monobutylzinn (MBT)	25000 µg/kg KG	7500 µg/kg KG
Gruppe DBT + TBT +TPT	0,25 µg/kg KG	0,075 µg/kg KG

- entsprechend einer Resorption von 30% vom TDI

3.1.3 Exposition

3.1.3.1 Oral

a) Bodenmaterial

Für die orale Aufnahme von Bodenmaterialien werden etablierte Standardannahmen herangezogen (BBodenSchV; BAGS 1995). Danach beträgt die tägliche Bodenaufnahme für Kleinkinder 0,5 g/Tag, was bei einem Aufenthalt von 240 Tagen/Jahr und 10 kg Körpergewicht einer aufgenommenen Bodenmenge von 0,33 mg/kgKG*Tag entspricht. Angesichts der realen Exposition von typischen Strandbesuchern (Kindern im Urlaub) stellen diese Standardannahmen eine sehr ungünstige Situation dar und beinhalten damit einen zusätzlichen (nicht ausgewiesenen) Sicherheitsfaktor.

b) Nahrung

Die nahrungsbedingte Zufuhr von OZV erfolgt im wesentlichen durch Fischverzehr, es wird ein Wert von 0,05 µg kg KG*Tag als nahrungsbedingte Zufuhr für Kinder angenommen.

Der Verzehr von Fisch, dazu Muscheln und Garnelen macht heute den größten Anteil der Exposition des Verbrauchers mit OZV aus. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Tri- und Dibutyl- sowie Tri- und Diphenylzinn-Verbindungen.

Nach neueren Untersuchungen liegen die OZV-Gehalte von in Europa gehandeltem Speisefisch und Fischprodukten im Mittel bei 62 µg/kg Frischgewicht (EC 2003). Berechnungen der EFSA (2004) kommen auf eine mittlere tägliche OZV-Aufnahme von 0,083 µg/kgKG*Tag bei Erwachsenen mit hohem Fischverzehr (80 g/Tag). 1990 wurde für die Bundesrepublik Deutschland ein Jahres-Pro-Kopf-Verbrauch für Fisch von 13,5 kg angegeben was ca. 37 g täglich entspricht.

Der Fischverzehr von Kindern ist geringer und beträgt nach den Standards zur Expositionsabschätzung (BAGS 1995) für 4-6jährige Jungen und Mädchen im Mittel 8 g/Tag. Bei einem angenommenem Fischverzehr für Kinder von täglich 8 g errechnet sich bei Gehalten von 62 µg OZV/kg insgesamt eine Zufuhr von 0,5 µg/Tag bzw. 0,05 µg/kg Körpergewicht⁵. Dies entspricht einer Ausschöpfung des TDI von 20 %.

⁵ Körpergewicht 10 kg

3.1.3.2 Dermal

Neben der möglichen oralen Aufnahme von Sand ist auch eine dermale Resorption durch Kontakt der Haut mit Sand zu berücksichtigen.

Nach dermaler Applikation besitzen Tributylzinnverbindungen eine geringere systemische Toxizität als nach oraler Verabreichung, da sie dermal langsamer resorbiert werden. Das Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BGVV) legte seinen Bewertungen eine dermale Resorption von 20 % zugrunde (BGVV 2000). Nach UNEP/FAO (2002) beträgt die dermale Resorption 10 % und auch nach den Angaben im Risk Assessment Information System (RAIS 2005) weist TBT (10%) eine deutlich geringere Hautpermeabilität als das Biozid Pentachlorphenol (25%) auf, so dass eine Annahme von 20 % (24 h) die Hautresorption keinesfalls unterschätzt.

3.1.3.3 Inhalativ

Eine inhalative Aufnahme entfällt.

3.1.4 Risikocharakterisierung

Die Ableitung eines Prüfwertes für das Nutzungsszenario „Kinderspielflächen“ folgt den in der BBodSchV festgelegten Verfahren (Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999) auf der Grundlage von Berechnungen der jeweiligen Exposition mit oraler Aufnahme und perkutaner Resorption.

3.1.4.1 Zusammenstellung der Kenndaten für TBT (OZV)

NOAEL = 0,025 mgTBT/kgKG*Tag (Ratte)

TDI = 0,25 µgOZV/kg KG / Tag (chronische orale Aufnahme)

Resorption_{oral} = 30%

Aufenthalt/Spielen im Freien = 240 Tage/Jahr

Bodenaufnahme_{oral} = 0,5 g/Tag (Kleinkind)

PICA-Verhalten, Bodenaufnahme_{oral} = 10 g/Tag (Kleinkind)

TRD = 0,075 µg OZV/kg KG / Tag

Hautreizung: Material-Konzentration von > 0,01 % ~ 100 mgTBT/kg

Exponierte : (Kind 1- 3 Jahre) = 10 kg KG

Kontaktfläche : unbedeckte Körperoberfläche (Kopf, Rumpf, Hände, Arme, Beine, Füße) } = 2100 cm²

Bodenschichtdicke/Bedeckung der Haut (n. BAGS 1995, 95.Perzentil) = 1,7 mg/cm²

Expositionszeit = 5 Stunden/Tag

Resorption_{derm} = 20 % (24 h)

Resorptionsrate = 4 % (aus 20% × 5h/24h)

Pauschale Ausschöpfung des TRD-Wertes

- durch den Hintergrund: 80% (Faktor 0,8)
- durch den belasteten Sand: 20% (Faktor 0,2)

Gefahrenfaktor F (nach BBodSchV) = 10 (aus zwei Sicherheitsfaktoren $\sqrt{10 \times 10}$)

3.1.4.2 Pfadbetrachtung

a) Für den oralen Pfad wird der zulässige Sand- bzw. Bodengehalt errechnet aus einer geschätzten oralen Aufnahme von 0,5 g Sand/Tag an 240 Tagen (Standardannahme nach BBodSchV) mit: 33 mgSand/kg KG/Tag.

Tolerierbarer Bodengehalt : $0,25 \mu\text{g} \text{ } \% \text{ } 33 \text{ mg} = 0,0076 \mu\text{g}/\text{mg}$ Boden

RW_{oral} : **7,6 mg OZV/kg Boden** (Kind 10 kg KG)

b) Die dermale Exposition ergibt sich aus der dermalen Bodenaufnahmerate (Db) für einen Strand-Tag eines Kleinkindes (10 kg KG) errechnet sich als:

$$Db = \frac{(\text{Kontaktfläche} \times \text{Bodenschichtdicke} \times \text{Resorption})}{\text{Körpergewicht}}$$

$$Db = (2100 \text{ cm}^2 \times 1,7 \text{ mg}/\text{cm}^2 \times 0,04) \text{ } \% \text{ } 10 \text{ kg} = 14,28 \text{ mg}/\text{kg KG}/\text{Tag}$$

Tolerierbarer Bodengehalt : $0,075 \mu\text{g} \text{ } \% \text{ } 14,28 \text{ mg} = 0,0053 \mu\text{g}/\text{mg}$ Boden

RW_{dermal} : **5,3 mg OZV/kg Boden** (Kind 10 kg KG)

Korrekturfaktoren der Aufenthaltszeiten im Verhältnis zu den Jahrestagen bleiben unberücksichtigt.

c) Gesamt Betrachtung (oral +dermal)

Die Gesamtexposition errechnet sich anteilig nach:

$$\Sigma_{(\text{oral} + \text{dermal})} \leq 1 \geq (C_{\text{Sand}} \cdot \% \text{ RW}_{\text{oral}}) + (C_{\text{Sand}} \cdot \% \text{ RW}_{\text{dermal}})$$

$$\text{RW}_{(\text{oral} + \text{dermal})} \times (1 \% 7,6 + 1 \% 5,3) = 1$$

$$C_{\text{Sand}} \% 7,6 + C_{\text{Sand}} \% 5,3 = 1$$

$$C_{\text{Sand}} (1 \% 7,6 + 1 \% 5,3) = 1$$

$$C_{\text{Sand}} (0,132 + 0,189) = 1$$

$$C_{\text{Sand}} (0,328) = 1$$

$$C_{\text{Sand}} = 1 \% 0,32$$

$$C_{\text{Sand}} = \underline{3,1}$$

Wird die Gesamtexposition durch dermale und orale Aufnahme von OZV im Sand anteilig betrachtet, so ergibt bei etwa 3 mg OZV/kg Sand zusammen eine vollständige Expositionsausschöpfung des TDI von 0,25 µg/Kg*Tag:

$$\text{RW}_{(\text{dermal} + \text{oral})} : \quad \underline{\mathbf{3 \text{ mg OZV/kg Boden}}} \quad (\text{Kind } 10 \text{ kg KG})$$

3.1.4.3 **Gefahrenbezug**

Ein gefahrenbezogener Prüfwert nach BBodSchV errechnet sich aus:

$$\text{Prüfwert (Gefahrenbezug)} = \text{RW}_{(\text{dermal} + \text{oral})} \times (\text{Gefahrenfaktor-Hintergrund})$$

$$\text{rechnerischer Prüfwert-Vorschlag} = 3 \times (10 - 0,8) = \underline{\mathbf{28 \text{ mg OZV/kg Boden}}}$$

Dieser Wert deckt auch subakute Gefahren durch die einmalige und auch mehrmalige Aufnahme von größeren Mengen von Sand (z.B. 10 g bei zeitlich befristetem Pica-Verhalten) ab, da die Bodenaufnahme als Mittel über 240 Tage angesetzt ist und auf einem chronischen TDI basiert.

Der Wert von 28 mg liegt unter den Gehalten (0,01 %) bei denen hautreizende Wirkungen beobachtet wurden.

Entsprechend der Prüfwertdefinition der BBodSchV ist bei Überschreitung dieses Wertes im Einzelfall zu prüfen, ob die für die einzelnen Pfade angenommenen Kenndaten und Expositionsbedingungen vorliegen und damit eine Gefahrensituation begründen.

3.1.4.4 Vorsorgebezug

Im Hinblick auf ein touristisch angestrebtes hohes Sicherheitsniveaus wird für Strandsand der chronische NOAEL von 25 µg/kg KG und ein TDI von 0,25 µg/kg KG für die orale Aufnahme bzw. ein TRD-Wert von 0,075 µg/kg KG für die dermale Exposition gewählt und die Exposition durch den Bodenpfad auf eine anteilige Ausschöpfung des TDI bzw. TRD von 20 % beschränkt.

Ein nicht gefahrenbezogener „umwelthygienischer Vorsorgewert“ errechnet sich somit unter Verwendung des $RW_{(dermal + oral)}$ von 3 mg/kg und einer Ausschöpfung des TDI/TRD von 20 % für den Bodenpfad mit:

Vorsorgewertvorschlag = 3 mg/kg × 0,2 = 0,6 mg OZV/kg Boden

Der Wert von 0,6 mg OZV/kg Sand bzw. Boden ist als nicht gefahrenbezogener Richtwert anzusehen und gilt ganzjährig, er sollte unter hygienischen/ vorsorgeorientierten Gesichtspunkten nicht überschritten werden.

Dieser Wert deckt eine Mischexposition durch orale und dermale Sand-Aufnahme ab. Da der Aufenthalt am Strand bzw. der Kontakt mit Spielsand zeitlich und saisonal begrenzt ist, beinhaltet dieser Wert eine ausreichende Sicherheitspanne, um die nahrungsbedingte Exposition und andere kurzfristige Zusatzbelastungen sowie eine höhere dermale Resorptionsrate von feuchtem Sand einzuschliessen.

Bei Unterschreitung dieses Wertes ist die Besorgnis einer Gefährdung von Menschen (Kleinkindern) ausgeräumt. Bei Überschreitung des Wertes sind weitere Einträge von mit Zinnorganika belasteten Materialien zu verhindern, um Gefährdungen von Menschen vorzubeugen.

4. Ökotoxikologische Einstufung von OZV-Gehalten in Sedimenten

Die oben vorgeschlagenen humantoxikologischen bzw. umwelthygienischen Richtwerte gelten nur für die Exposition des Menschen (Kleinkinder). Eine Übertragbarkeit auf ökologische Problemstellungen ist nicht gegeben, die Anwendung der Richtwerte für ökotoxikologische Fragestellungen unzulässig.

Im Auftrag des Umweltbundesamtes ist von Nestler und Terytze (2005) die Ökotoxikologie von Tributylzinn-Verbindungen zusammengestellt worden und eine zulässige Bodenkontamination (Predicted no-effect concentration/ $PNEC_{\text{Boden}}$) von 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Boden und ein entsprechender Richtwert für Klärschlamm von 6 mg/kg vorgeschlagen worden.

Sedimentbelastungen mit Organozinnverbindungen werden nach Oehlmann (2000) in fünf ökologische Zustandsklassen unterschieden und orientieren sich an der Belastung mit der ökotoxikologisch besonders wirksamen Verbindung Tributylzinn (TBT).

Tabelle 4: Ökotoxikologische Bewertung von Sedimenten (nach Oehlmann)

ökologische Zustandsklasse	TBT-Belastung $\mu\text{g TBT}^{\#}/\text{kg Sediment}$
Klasse 1 = sehr gut	unterhalb der analytischen Nachweisgrenze
Klasse 2 = gut	< 12,5
Klasse 3 = mäßig	12,5 – 100
Klasse 4 = unbefriedigend	100 – 185
Klasse 5 = schlecht	> 185

TBT-Kation. Originalwerte sind als (TBT-)Sn Konzentration angegeben und wurden mit dem Umrechnungsfaktor 2,5 von (TBT-)Sn auf TBT als Organozinnkation umgeformt ($MW_{\text{TBT}} / MW_{\text{Sn}} = 290/119 = 2,5$)

5. Risikomanagement

Empfehlungen zur regulatorischen Beurteilung von OZV in Strand-sand

Die für die Risikoabschätzung wichtigste Eigenschaft zinnorganischer Verbindungen ist die immuntoxische Wirkung. Das Ausmaß dieser Wirkung ist von der Art und Zahl der Substituenten am Zinn abhängig. Tributyl- und Triphenylzinnverbindungen sind sehr stark wirksam, Monobutylzinn deutlich weniger. Für die relevanten Organozinn-Verbindungen liegen keine Untersuchungen zu möglichen Kombinationswirkungen vor. Kombinationswirkungen von TBT-, DBT- und TPT-Verbindungen werden jedoch wegen der ähnlichen Wirkprofile hinsichtlich immuntoxischer Wirkungen in subchronischen und chronischen Fütterungsstudien mit Nagern (z.B. Verminderung der Leukozytenzahl, erniedrigtes Milz- und Thymusgewicht) grundsätzlich für möglich gehalten. Es wird für DBT, TBT und TPT von einer additiven Wirkung ausgegangen.

Da die Organozinnverbindungen TBT und DBT und TPT eine ähnliche Toxizität aufweisen, können die im Bodenmaterial gemessenen Konzentrationen addiert werden, die zuvor abgeleiteten Richtwerte gelten deshalb für die Summe der immuntoxischen OZV = $\Sigma(\text{TBT} + \text{DBT} + \text{TPT})$. Da in dieser Summenbildung weitere möglicherweise vorkommende immuntoxische Organozinnverbindungen nicht berücksichtigt werden, werden die oben abgeleiteten Werte für die regulatorische Handhabung abgerundet.

Zur Gefährdungsbeurteilung von Spielflächen und gleichgestellten Sandstränden wird ein abgerundeter

gefahrenbezogener Richtwert (Prüfwert-Vorschlag⁶)
von 25 mg OZV/kg Sand bzw. Boden

empfohlen.

Zur umwelthygienischen Bewertung wird als abgerundeter Richtwert ein

Vorsorgewert von 0,5 mg OZV/kg Sand bzw. Boden

vorgeschlagen.

⁶ Zum Begriff des Prüfwert-Vorschlages siehe LABO-ALA (2004). Die erforderliche Konsentierung des TDI-Wertes fand EU-weit statt (EFSA 2004). Für den TRD wurde eine Resorption von 30 % unterstellt.

5. Literatur

Appel, KE, Böhme, C, Platzek, T, Schmidt, E, Stinchcombe, S (2000) Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten und Lebensmitteln. *Umweltmed. Forsch. Prax.* 5, 67-77.

Appel KE (2004) Organotin compounds: Toxicokinetic aspects. *Drug Met Rev* 36: 763-786

ARGE Elbe.(1999) Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbe-nebenflüssen , Hamburg, März 1999

BAGS (1995) AGLMB Standards zur Expositionsabschätzung, Hrsg.: BAGS, Hamburg

BGVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin) (2000) Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten. (6. März 2000).

http://www.BGVV.de/cms/detail.php?template=internet_de_index_js

BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) (2002) Risikoabschätzung zu Tributylzinn (TBT) und anderen zinnorganischen Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten (5.04.2002) - <http://www.bfr.bund.de>

Bundesanzeiger Nr. 161 a vom 28. August 1999 – siehe auch die vom Umweltbundesamt herausgegebene Loseblattsammlung “Berechnungen von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten“ (E. Schmidt, Berlin, 1999)

EFSA (European Food Safety Authority) (2004) 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 *The EFSA Journal* (2004) 102, 1-119; <http://www.efsa.eu.int> 1/119

EC (European Commission) (2003) Report on Tasks for Scientific Cooperation (SCOOP), task 3.2.13. Assessment of the dietary exposure to organotin compounds of the population of the EU member states. European Commission, Directorate-General Health and Consumer Protection, Reports on tasks for scientific co-operation, October 2003.

Gies A (2003) Zinnorganische Verbindungen - Umweltprobleme. Texte Umweltbundesamt 16/03, Berlin

Hümpel M, Kühne G, Täuber U, Schulze PE (1986) Studies on the kinetics of TBTO. Toxicology and Analytics of the Tributyltins: The Present Status. ORTEP Assoc. 122-142, The Hague, NL.

Kalbfus W, Zellner A, Frey S, Knorr Th (2002) Analytik von Organozinnverbindungen in Wasser, Sediment und Mollusken. Umweltforschungsplan 10240 303/02, im Auftrag des Umweltbundesamtes.

LABO-ALA (Ständiger Ausschuss Altlasten der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) (2004) Bewertungsgrundlagen für Schadstoffe in Altlasten - Informationsblatt für den

Vollzug, siehe http://www.labo-deutschland.de/LABO_Info_Bewertungsgrundlagen092004.pdf.

LANU (Landesamt für Natur und Umwelt Schleswig-Holstein) (2001) Organozinnverbindungen in Hafensedimenten und biologische Effekte. LANU, Flintbek

Nestler A, Terytze K (2005) Tributylzinn-Verbindungen, im Druck

Oehlmann, J (2000) Ecotoxicological evaluation of triphenyltin compounds. Expert opinion prepared for the Federal Environment Agency (Berlin). Project code 363 01 021.

PenninksAH (1993) The evaluation of data-derived safety factors for bis(tri-n-butyltin)oxide. Food Addit Contam 10: 351-361

RAIS (2005) Risk Assessment Information System. TBTO. <http://risk.lsd.ornl.gov/>

UNEP/FAO (2002) Tributyltin Compounds, PIC ICRC.4/1, Rom

US EPA (United States Environmental Protection Agency) (1997) Toxicological review: Tributyltin oxide. Integrated Risk Information System (IRIS) and Documentation and Review of the Oral RfD: Tributyltin oxide (TBTO), Source Document U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC

Vos, J.G., A. DeKlerk, E.I. Krajnc, V. Van Loveren, and J. Rozing (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-IPCS (1990) Environmental Health Criteria 116: Tributyltin compounds. World Health Organization, Geneva.

WHO (1996) Organotins. Guidelines for drinking water quality. 2nd ed. Volume 2 Health Criteria and other supporting information 573-585. World Health Organization, Geneva.

WHO-IPCS (1999). Concise International Chemical Assessment 13: Triphenyltin compounds. World Health Organization, Geneva.