

Fachöffentliche Anhörung
vom 14. März 2000

zu

**PRODUKTION UND VERWENDUNG
ZINNORGANISCHER VERBINDUNGEN IN
DEUTSCHLAND**

Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für
gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin

Berlin, Juni 2000

TEIL A

1	<i>Ausgangslage</i>	2
1.1	Legislative Bestimmungen	2
1.1.1	Europäische Union	2
1.1.2	National	2
1.2	Ökotoxikologie	3
1.3	Toxikologie	3
1.4	Verwendungen	5
1.5	Avisiertes Ziel	5
2	<i>Konzentrationen in der Umwelt</i>	6
2.1	Sedimente	6
2.1.1	Limnische Sedimente und Schwebstoffe	6
2.1.2	Marine Sedimente.....	7
2.2	Aquatische Organismen	7
2.2.1	Limnische Ökosysteme:	7
2.2.2	Marine Ökosysteme	8
2.3	Klärschlämme	8
2.4	Lebensmittel und Bedarfsgegenstände mit Hautkontakt	9
2.4.1	Lebensmittel	9
2.4.2	Bedarfsgegenstände	10

1 Ausgangslage

1.1 *Legislative Bestimmungen*

1.1.1 Europäische Union

Die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen in anwuchsverhindernden Anstrichen für Schiffskörper mit einer Länge von weniger als 25 m, sowie auf Geräten und Einrichtungen jeder Art, die in der Fisch- und Muschelzucht eingesetzt werden, wurde durch die EU-Kommission bereits im Jahre 1989 in der Richtlinie 89/677/EWG¹ verboten. Weitere Einschränkungen des Inverkehrbringens dieser Stoffe und diese Stoffe enthaltender Zubereitungen betreffen die Mindest-Gebindegröße (≥ 20 Liter) und die Qualifikation der Anwender (nur gewerbliche Verbraucher). Des weiteren wurde eine Verwendung zur Aufbereitung von Brauchwasser im industriellen, gewerblichen und kommunalen Bereich, unabhängig von seiner Verwendung, untersagt.

Ein Verbot des Einsatzes zinnorganischer Verbindungen in anwuchsverhindernden Anstrichen auf Schiffen jeglicher Länge, die überwiegend auf Binnengewässern und Seen eingesetzt werden, sowie ein Verbot der Verwendung von nicht chemisch gebundenen organozinnhaltigen, anwuchsverhindernden Anstrichen für jegliche Anwendung ist an die Mitgliedsstaaten zur Umsetzung bis zum 29. Februar 2000 erlassen worden.

1.1.2 National

In der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)² vom 23. April März 1990 wurde die o.g. Richtlinie in nationales Recht umgesetzt und die Restriktionen hinsichtlich des Inverkehrbringens zinnorganischer Verbindungen in 1993 in die Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV.)³ übernommen.

¹ Richtlinie des Rates vom 21. Dezember 1989 zur achten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen [ABl. Nr. L 398/19 vom 30.12.89]

² BGBl. I S. 790

³ zuletzt geändert durch VO vom 22.12.1998, BGBl. I S. 3956

1.2 Ökotoxikologie

Triorganische Zinnverbindungen sind wegen ihrer hohen Ökotoxizität⁴, in Verbindung mit Persistenz und Bioakkumulation, seit Jahren Gegenstand öffentlicher Diskussion. Insbesondere die nachgewiesenermaßen in geringsten Konzentrationen wirksam werdenden endokrinen Funktionsstörungen durch Tributylzinn (TBT) in Schnecken und Muscheln sind der Grund für vielfältige Bemühungen, den Eintrag solcher Stoffe in die Umwelt wirksam und dauerhaft zu unterbinden.

Die endokrinen Wirkungen von TBT manifestieren sich durch pathomorphologische Veränderungen im Genitalbereich (Pseudohermaphroditismus oder Imposex-Effekte), die zur Sterilität von Schneckenpopulationen führen können. Die niedrigste Wirkungsschwelle wurde dabei an Purpurschnecken bei einer Konzentration von 1,2 ng/L TBT gemessen.

Unabhängig von ihren endokrinen Wirkungen auf Schnecken wirken triorganische Zinnverbindungen auf Gewässerorganismen, vor allem Fische, schon in sehr geringen Konzentrationen toxisch: Für TBT wurde als niedrigster Wert ein 90-d-NOEC von 10 ng/L an einer Süßwasser-Spezies (*Poecilia reticulata*) berichtet. Andere Untersuchungen an Regenbogenforellen ergaben 28-d-NOECs von 2-4 µg/L. Für Triphenylzinn (TPT) geht das Umweltbundesamt von einer bewertungsrelevanten Effektkonzentration von 3,9 µg/L (LC₅₀ an *Pimephales promelas*-Larven) bzw. 0,15 µg/L (Early Life Stage Test) aus.

Neuere Untersuchungen legen zudem den Verdacht nahe, dass möglicherweise auch andere triorganische Zinnverbindungen (z.B. Triphenylzinn) bei Meeresschnecken endokrine Effekte in ähnlicher Konzentration induzieren^{5 6}.

Das Auftreten solcher oder ähnlicher Phänomene ist allerdings für andere Spezies, einschließlich des Menschen, nicht quantifizierbar.

Mono- und diorganische Zinnverbindungen scheinen demgegenüber deutlich geringer ökotoxisch zu wirken.

1.3 Toxikologie

Der niedrigste in der Literatur dokumentierte toxikologische Endpunkt von TBTO ist eine Depression des Immunsystems der Schilddrüse. Basierend auf dieser Studie von

⁴ Umfangreicher Reviewartikel hierzu: Fent, K. (1996): *Ecotoxicology of Organotin Compounds in Critical Reviews in Toxicology* Vol. 26(1), pp. 1-117

⁵ Horiguchi, T. et al. (1997) *Effects of triphenyl chloride and five other organotin compounds on the development of imposex in rock shell, Thais clavigera*. *Environmental Pollution*, 95, pp.85-91

⁶ Die bisherigen Ergebnisse entsprechen jedoch nicht den wissenschaftlichen Kriterien, welche für stoffgesetzliche Regelungen üblich sind

Vos et al⁷ wird von der WHO⁸ ein LOAEL⁹ von 0.25 mg/kg Körpergewicht/Tag angegeben. Bei einem Sicherheitsfaktor von 10 leitet sich daraus ein NOAEL¹⁰-Wert von 0.025 mg/kg Körpergewicht /Tag ab.

Für die korrespondierende Dibutylzinn-Verbindung liegen Ergebnisse aus Studien vor, die „offenbar ein ähnliches Wirkprofil und möglicherweise eine ähnliche immunotoxische Wirkpotenz wie TBT-Verbindungen aufzeigen.“ „Eine geeignete Langzeitstudie zur Festlegung eines NOEL wurde bisher nicht durchgeführt“.¹¹ Bis zu einer endgültigen Klärung¹² und unter Vorsorgeaspekten geht das BgVV daher „von einem identischen TDI¹³-Wert wie für TBT-Verbindungen“ aus.

Dies widerspräche einer anderen Abschätzung¹⁴, nach der die Toxizität von DBT, abgeleitet aus maximalen Werten für die Migration und Konzentration in Nahrungsmitteln, mit 4.1 µg/kg Körpergewicht/Tag etwa um den Faktor 10 geringer liegen würde als für TBT.

Obwohl eine abschließende toxikologische Bewertung zur Zeit also noch aussteht, wurde deshalb beschlossen, neben den triorganischen Zinnverbindungen vorsorglich auch für alle anderen zinnorganischen Verbindungen deren Anwendungen im Rahmen einer Anhörung der Industrieverbände abzuklären. Ein weiterer Grund hierfür -aus Umweltsicht- ist die Tatsache, dass mono- und dialkylierte Zinnverbindungen Reste an technischen Verunreinigungen, u.a. die korrespondierenden Trialkyl-Verbindungen, enthalten.

Für das Triphenylzinn (als TPTOH) werden LOAEL-Werte im Bereich von „mehreren mg/kg“ angegeben¹⁵. Wirkungen in diesem Konzentrationsbereich werden dabei für Immunotoxizität, Reproduktionstoxizität und Teratogenität beschrieben. Die abgeleiteten NOAELs liegen zwischen 0.1 und 0.4 mg TPT/kg Körpergewicht und Tag.

⁷ Vos, J.G. et al. (1984) *Toxicity of bis(tri-n-butyltin)oxide in the rat. II Suppression of thymus-dependent immune responses and of parameters of non-specific resistance after short-term exposure*; Toxicity and applied pharmacology, 75; pp.387-408

⁸ IPCS Report (1999), Concise International Chemical Assessment Document No. 14, *Tributyltin Oxide*, ISBN 92 4 153014 6

⁹ **L**owest **O**bserved **A**dverse **E**ffect **L**evel

¹⁰ **N**o **O**bserved **A**dverse **E**ffect **L**evel

¹¹ BgVV: *Risikoabschätzung zu Tributylzinn (TBT) und anderen zinnorganischen Verbindungen in Lebensmitteln und verbraucher-nahen Produkten*, 15.03.2000

¹² „seitens der Industrie wurde bestätigt, bis zum Jahr 2003 eine umfassende Toxikologie vorzulegen“.

¹³ **T**olerable **D**aily **I**ntake

¹⁴ Summer, K.H., Klein, D., Greim, H. *Ecological and toxicological aspects of mono- and disubstituted methyl-, butyl-, octyl and dodecyltin compounds*, ORTEPA 1996

¹⁵ IPCS Report (1999) Concise International Chemical Assessment Document No. 13 *Triphenyltin Compounds*, ISBN 92 4 153013 8

1.4 Verwendungen

Aufgrund seiner hohen Wirksamkeit wurde Tributylzinn in Deutschland -zumindest in der Vergangenheit- in verschiedensten Bereichen verwendet. Hierzu zählen die Desinfektion im Hygienebereich, Konservierung wasserbasierter Farben und Lacke, aber auch der Materialschutz (Dachbahnen, Holzschutz). Solche Verwendungen führen in der Regel zu einem diffusen, aber kontinuierlichen Austrag von TBT aus den behandelten Materialien in die Umwelt.

Haupteinsatzgebiet von Tributylzinn war und ist jedoch der Bereich Antifouling-Schiffsfarben. Mittlerweile liegen umfangreiche Messdaten zur Konzentration von TBT sowohl in marinen wie in limnischen Sedimenten, sowie in verschiedenen aquatischen Organismen vor. Sie zeigen deutlich, dass der Einsatz von TBT in diesem Sektor zu einer deutlichen Akkumulation im Bereich von Häfen, Dockanlagen und stark frequentierten Schifffahrtslinien führt. Aber auch in entfernteren Regionen der Ozeane wird TBT nachgewiesen. Umweltverbände fordern deshalb seit Jahren ein sofortiges und vollständiges Verbot von TBT. Das MEPC (Marine Environment Protection Committee) der IMO (International Maritime Organization) hat sich dieser Forderung angeschlossen. Die Vollversammlung der IMO empfiehlt in einer Resolution¹⁶ das Verbot der Applikation TBT-haltiger Antifouling-Schiffsfarben zum 1. Januar 2003, abgesichert durch eine vom MEPC zu erarbeitende internationale Konvention.

Neben dem Tributylzinn wurden und werden eine Reihe weiterer triorganischer Zinnverbindungen, zumeist als biozid wirkende Komponenten in verschiedenen Produktparten eingesetzt. Hierzu gehören Stoffe wie z.B. Triphenylzinn (TPT), Tricyclohexylzinn (TcHT), die als akarizide und fungizide Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln eingesetzt werden oder zumindest bis in die jüngste Vergangenheit wurden. Neben dem TBT wurde darüber hinaus bis 1995 auch TPT als Antifouling-Wirkstoff verwendet.

1.5 Avisiertes Ziel

Der Nachweis von TBT in Sport-Trikots, thematisiert in einer Fernsehsendung, sensibilisierte zusätzlich die Öffentlichkeit in der Besorgnis um gesundheitliche Risiken durch TBT.

In diesem Kontext steht die Erklärung des Bundesumweltministers Jürgen Trittin vom 26.01.2000: *„Es ist nicht länger hinnehmbar, dass trotz der seit langem vorliegenden Erkenntnisse über die schädlichen Effekte zinnorganischer Verbindungen Mensch und Umwelt mit diesen Stoffen nach wie vor belastet werden. ...“*

¹⁶ Resolution A 895(21), November 1999

Um zu verhindern, dass ein Verbot, welches nur TBT umfassen würde, lediglich zur Substitution durch andere Organozinnverbindungen führt, ist eine umfassendere Regelung anzustreben. Für eine sichere Bewertung des Risikopotentials, welches sich durch den Einsatz dieser Substanzen ergibt, sind möglichst detaillierte Kenntnisse zur quantitativen Verwendung der Substanzen unverzichtbar. Das Umweltbundesamt organisierte daher, zusammen mit dem BgVV, am 14. März 2000 in Berlin eine öffentliche Anhörung der betroffenen Industrieverbände zur Produktion und Verwendung des gesamten Spektrums zinnorganischer Verbindungen in Deutschland.

2 Konzentrationen in der Umwelt

Mittlerweile gibt es eine kaum mehr überschaubare Zahl an Messdaten für diverse zinnorganische Verbindungen für eine Vielzahl von Messstellen in unterschiedlichen Zeitreihen und Matrices. Die Werte streuen entsprechend oft über mehrere Größenordnungen; generelle Trendaussagen sind in der Regel schwierig. Außerdem reflektieren manche Messungen möglicherweise zeitlich oder räumlich sehr spezifischen Ereignisse, die nicht generalisiert werden können. Die im folgenden genannten Konzentrationsangaben können daher nur als grobe Orientierungshilfe dienen.

2.1 Sedimente

2.1.1 Limnische Sedimente und Schwebstoffe

Bei den Sedimenten ist zu unterscheiden zwischen „normalen“ Konzentrationen und solchen im Bereich von „hot spots“ (Häfen, Produktionsanlagen für Zinnorganika). Erwartungsgemäß korrelieren die Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten meist auch mit dem kommunalen Abwasseranteil der Gewässer.

TBT: Während verschiedener Messkampagnen an Rhein, Main, Fulda, Lahn und Nidda wurden Spitzenkonzentrationen von 10 bis zu 77 µg/kg im Schwebstoff der Gewässer gemessen, typische Werte liegen zwischen 5 und 20 µg/kg TS. Vergleichbare Werte werden auch für das Mono- und das Dibutylzinn gefunden.

In Sedimenten liegen die Spitzenwerte noch höher, insbesondere in der Nähe von Häfen und Werften. So wurden im Umfeld von Sportboothäfen (hessische Binnengewässer, 1998) teilweise sogar 1000 µg/kg TS überschritten. Mono- und Dibutylzinnkonzentrationen lagen etwas niedriger. Insbesondere in der Elbe und der Mulde wurden nach Auskunft der ARGE Elbe Spitzenbelastungen der Sedimente im Bereich von 1–5 mg/kg TS gemessen.

TPT: Die Triphenylzinnkonzentrationen lagen in hessischen Gewässern meist unter der Bestimmungsgrenze (circa 1 µg/L), ansonsten bei 3-9 µg/kg TS. In einigen Gewässern werden aber zeitweise auch Werte zwischen 13 und 25 µg/kg gemessen.

Ein abnehmender Trend über den Zeitraum 1995-1998 deutet sich an, ist aber nicht eindeutig.

2.1.2 Marine Sedimente

In Nord- und Ostsee werden Medianwerte für TBT von 34–1200 ng/kg (Frischgewicht) gefunden, mit Spitzenwerten von 84 µg/kg¹⁷. Mit Konzentrationen zwischen 10 und 30 ng/L liegen die Werte von MBT, DBT und TBT im freien Wasser von Nord- und Ostsee hundert- bis tausendfach niedriger als die Werte in den Sedimenten dieser Gewässer. Dies unterstreicht die hohe Affinität der zinnorganischen Verbindungen zu organischen Matrices.

2.2 Aquatische Organismen

In allen untersuchten biologischen Matrices waren Tributylzinn- und Triphenylzinnverbindungen die dominierenden Organozinn-Spezies. Die Gehalte der jeweiligen Mono- und Dialkyl- bzw. Arylzinnverbindungen sind v.a. auf Metabolisierung zurückzuführen¹⁸. Octylzinnverbindungen werden hingegen offenbar nur in geringem Umfang aufgenommen.

Die höchsten Konzentrationen werden entgegen der Erwartungen aber nicht im Fettgewebe (Verteilungskoeffizient n-Oktanol/Wasser > 1000), sondern in Muskel, Niere und Leber gefunden.

2.2.1 Limnische Ökosysteme:

TBT: Ein Belastungsschwerpunkt für TBT ist die Elbe im Bereich des Hamburger Hafens. Dort wurden in Dreikantmuscheln TBT-Konzentrationen von 940 µg TBT/kg gemessen, etwa die 100-fache Konzentration anderer Organozinnverbindungen wie Tetra-, Di- und Monobutylzinn und Triphenylzinn. Elbeaufwärts, sowie in anderen Flüssen wie Saar und Rhein liegen die Werte im Bereich von 5- 25 µg/kg. Insbesondere in der Elbe oberhalb Hamburgs sind die Konzentrationen in den letzten Jahren deutlich und kontinuierlich zurückgegangen (Brassenmuskel). Heute werden in den aquatischen Organismen aus deutschen Flüssen typischerweise Konzentrationen zwischen 10 (Rhein, Saar) und 50 µg/kg Frischgewicht (Mittellauf der Elbe) gemessen.

¹⁷ Kalbfus, W. et al. (1996) F+E-Bericht des Umweltbundesamtes FKZ 102 40 303/2 – Teilprojekt *Analytik von Oberflächenwasser, Sediment und Mollusken*

¹⁸ FuE Vorhaben 297 63 155 (BMU-Umweltforschungsplan) *Verfolgung der Umweltbelastung durch ... und organische Zinnverbindungen in repräsentativen Umweltproben – Band I: Organische Zinnverbindungen*, November 1999

TPT: Im Gegensatz zu den TBT-Konzentrationen, welche außerhalb des marinen Bereiches in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen sind, werden einzelne Messergebnisse aber auch als möglicher Anstieg der TPT-Gehalte interpretiert (maximal gemessener Wert: 53 µg/kg).

2.2.2 Marine Ökosysteme

TBT: Die Konzentrationen von TBT in marinen Spezies blieben hingegen über die letzte Dekade faktisch konstant. Dies reflektiert den fortbestehenden Eintrag über Antifoulingfarben im Bereich der Seeschifffahrt, der offensichtlich auch durch den verstärkten Einsatz von SPC¹⁹-Farben nicht signifikant reduziert wurde. In Endgliedern der marinen Nahrungskette, z.B. Walen aus der Nordsee findet man zwischen 20 und 300 µg/kg (Leber-Frischgewicht) an Butylzinnverbindungen (Mono- + Di- + Tributylzinn)²⁰.

TPT: Im marinen Bereich ging zwischen 1985 und 1996 die Belastung der Biota mit TPT sehr deutlich (ca. Faktor 10) zurück.. In Muscheln, Tang und Möweneiern werden heute Gehalte von wenigen µg/kg bis < 1 µg/kg gemessen.

2.3 Klärschlämme

Während die Konzentrationen in Gewässersedimenten Hinweise auf historische Einträge liefern können, sind Klärschlammkonzentrationen, insbesondere aus kommunalen Einzugsbereichen, ein geeigneter Indikator für aktuelle Belastungen von Abwässern durch hydrophobe Substanzen mit meist diffusem Emissionsspektrum.

TBT: Die gemessene Konzentration von Organozinnverbindungen in kommunalen Klärschlämmen schwanken stark. Sie liegen bei Gehalten von ca. 10 µg/kg TM²¹ und steigen bis in den Bereich von mehreren mg/kg TM. In verschiedenen hessischen Kläranlagen wurden beispielsweise in 1998 25-80 µg/kg TM an TBT (Mittel 44 µg/kg) gemessen. Dabei war ein deutlich und kontinuierlich abnehmender Trend über den Zeitraum der Jahre 1995 (300 µg/kg) bis 1998 festzustellen.

TBT wird fast quantitativ (97.5 %) an Klärschlamm gebunden²². Aus einer durchschnittlichen Konzentration von 0.3 mg/kg TBT in der Klärschlamm-Trocken-

¹⁹ Self Polishing Copolymer

²⁰ Law, R.J. et al. (1999) *Butyltin compounds in liver tissues of pelagic cetaceans stranded on the coasts of England and Wales*, Marine Pollution Bulletin Vol.38, No.12, pp.1258-1261

²¹ bezogen auf Trockenmasse

²² Fent, K., Müller, M.D. (1991) *Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behaviour in a treatment plant*. Environ. Sci. Technol. (3), pp. 489-493

masse (Medianwert aus 53 Proben deutscher Kläranlagen)²³ und einem Anfall von 2.95 Mio. t Klärschlamm²⁴ in Deutschland errechnet sich ein Wert von 885 kg/a. Über einem 40 %-igen Anteil des Klärschlammes, der landwirtschaftlich verwertet wird, würden somit ca. 350 kg/a TBT auf den Boden gelangen.

ANDERE ORGANOZINN-VERBINDUNGEN: Für Monobutylzinn wurden in hessischen Kläranlagen 360 µg/kg TM und für Dibutylzinn (DBT) 640 µg/kg TM gemessen. Ein Trend war hier nicht feststellbar. In Klärschlammproben aus NRW wurden für DBT hingegen auch höhere Werte, z.B. 3338 µg/kg TM gefunden.

Aus einer durchschnittlichen Konzentration von 0.38 mg/kg Monobutylzinn (MBT), und 0.63 mg/kg Dibutylzinn (DBT) in der Klärschlamm-TM (Medianwerte aus 53 Proben deutscher Kläranlagen), sowie einem Anfall von 2.95 Mio. t/a Klärschlamm in Deutschland errechnet sich für das MBT eine Klärschlammbelastung von 1120 kg/a und für das DBT eine Belastung von 1.860 kg/a. Bei einer 40 %-igen landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes gelangen somit ca. 450 kg MBT und 745 kg/a DBT auf den Boden. Als Quelle sowohl für MBT wie auch für DBT wird hauptsächlich die Freisetzung aus Kunststoffprodukten vermutet.

Tetrabutylzinn (TTBT) wurde in den Klärschlämmen jeweils unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze gemessen.

Die TPT-Konzentrationen in Klärschlämmen bewegen sich meist zwischen < 1 und etwa 20 µg/kg.

2.4 Lebensmittel und Bedarfsgegenstände mit Hautkontakt

Die folgenden Angaben und Aussagen beruhen auf einer Risikoabschätzung des BgVV zu Organozinnverbindungen vom 14.03.2000²⁵.

2.4.1 Lebensmittel

Fische/Meeresfrüchte: Organische Zinnverbindungen werden von Menschen insbesondere über den Verzehr von Fischen und Meeresfrüchten aufgenommen. Die Bundesforschungsanstalt für Fischerei hat aus der Literatur Konzentrationen für Fische aus Nord- und Ostsee von 20 – 200 µg/kg Frischgewicht ermittelt (Summe aus MBT + DBT + TBT). Bodenbewohnende Fische wie Aal oder Flundern weisen naturgemäß die tendenziell höheren Konzentrationen auf, da die Organozinn-

²³ Kollotzek, D. et al. (1996) *Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen*. FuE-Projekt 103 50 123 des Umweltbundesamtes

²⁴ Umweltgutachten 2000 des SRU, Kapitel 2.4.2.2 (die Zahlen beziehen sich auf das Jahr 1995)

²⁵ <http://www.bgvv.de/presse/aktuell>

verbindungen eine hohe Affinität zu organischen Oberflächen aufweisen.. In Muscheln aus dem Hafenbecken von Genua wurden Gehalte zwischen 2000 – 4000 µg/kg (essbarer Anteil) gemessen.

Eine gesundheitliche Gefährdung lässt sich nur unter extrem ungünstigen Randbedingungen hinsichtlich Höhe des Fischkonsums und Extrembelastung der Fische bzw. Meeresfrüchte konstruieren. Allerdings sollte ein solcher Höchstmengenwert auch nicht ausgeschöpft werden, zumal zu potenziellen Kombinationswirkungen der einzelnen Verbindungen keine Informationen vorliegen, aufgrund vermuteter ähnlicher Wirkungsmechanismen jedoch nicht unwahrscheinlich sind.

Pflanzliche Lebensmittel: Nach modellhaften Berechnungen des BgVV wird der ADI²⁶-Wert auch unter konservativen Annahmen hinsichtlich Körpermasse und Verzehrsgewohnheiten von Menschen nicht überschritten.

2.4.2 Bedarfsgegenstände

Textilien: Eine wirksame biozide Ausrüstung von Textilien beginnt nach Industrieangaben oberhalb einer Schwelle von 1 g TBT/kg Textil. Eine solche Konzentration für textile Bedarfsgegenstände ist nicht akzeptabel. Bisher gemessene Maximalkonzentrationen in Bekleidungstextilien (Polstereinsatz in Radlerhosen) lagen bei ca. 100 mg/kg. Nach Expositionsabschätzungen durch das BgVV besteht über diesen Pfad kein inakzeptables Risiko für die menschliche Gesundheit.

Kunststoffe: Ein Risiko für die menschliche Gesundheit durch Kontakt von Lebensmitteln mit Kunststoffen, die Organozinverbindungen enthalten, wird auch unter sehr ungünstigen Expositionsbedingungen nicht erwartet.

²⁶ Acceptable Daily Intake

TEIL B

1	<i>Hintergrund der Anhörung</i>	3
2	<i>Spezifische Verwendungen</i>	6
2.1	Mono-/Diorganozinn Verbindungen	6
➤	PVC Stabilisatoren	6
➤	Katalysatoren / Stabilisatoren	8
➤	Glasvergütung	9
➤	Ladungsregler in Tonern	9
➤	Druckfarben	9
2.2	Triorganische Zinnverbindungen	10
2.2.1	Tributylzinnverbindungen	10
2.2.1.1	Nicht-biozide Anwendungen	11
➤	Organische Synthesehilfsmittel	11
➤	Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	11
2.2.1.2	Biozide Anwendungen	11
➤	Antifouling-Farben (AF)	11
➤	Holzschutz	12
➤	Leder, Papier	13
➤	Textilausrüstung	13
➤	Silikon-Dichtmassen	14
➤	PIB-Dachbahnen	14
➤	Desinfektionsmittel im Hygienebereich	15
➤	Wasch-, Reinigungs- und Pflegemittel	16
➤	Topfkonservierung wasserbasierter Farben und Kleber	16
➤	Technische Verunreinigungen	17
2.2.2	Triphenylzinn	17
➤	Pflanzenschutz	17
2.3	Tetraorganische Zinnverbindungen	18
3	<i>Substitute für triorganische Verbindungen</i>	18
3.1	Tributylzinn (TBT)	18
3.1.1	Nicht-biozide Anwendungen	18
➤	Pharmasynthesen	18
➤	Desinfektionsmittel / Antiseptika	18
3.1.2	Biozide Anwendungen	19
➤	Antifouling-Farben (AF)	19
3.2	Triphenylzinn (TPT)	21

4	<i>Glossar</i>	22
	➤ Stoffakronyme	22
	➤ Akronyme von Ämtern, Instituten, Verbänden, etc.	22
	➤ Ökonomische und technische Fachbegriffe	23

Ergebnisprotokoll der Öffentlichen Anhörung am 14. März 2000 in Berlin zum Thema Produktion und Anwendungen zinnorganischer Verbindungen in Deutschland¹

1 Hintergrund der Anhörung

Der öffentlichen Anhörung vorausgegangen, war eine Reihe von wissenschaftlichen Aktivitäten und Empfehlungen, sowie politische Entschlüsse auf nationaler und internationaler Ebene zum Themenfeld hormoneller Wirkungen von Umweltchemikalien:

UBA-Fachgespräche	Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung	Berlin, 9.-10. März 1995
European Workshop	Impact of Endocrine Disruptors on Human Health and Wildlife	Weybridge, U.K., 2.-4. Dezember 1996
BMU/BMBF-Forschung	„Chemikalien in der Umwelt mit Wirkung auf das endokrine System“	UFOPLAN 1997-2000

Europäisches Parlament	Entschließung zu endokrine Störungen verursachenden chemischen Stoffen	20. Oktober 1999
Kommission der Europäischen Gemeinschaften	Gemeinschaftsstrategie für Umweltschadstoffe	17. Dezember 1999
Deutscher Bundestag	Beschlussempfehlung des Umweltausschusses (Drucksache 14/1472) zur Entschließung des Europäischen Parlaments	27. Januar 2000

Vor dem Hintergrund der Bundestagsdrucksache 14/1472:

Die Bundesregierung wird gebeten, die als erforderlich erachteten Beschränkungen und Verbote vordringlich für ... Tributylzinn-Verbindungen ... unverzüglich zu erlassen, die Verbotsverordnungen zu notifizieren und somit ein EU-weites Handeln zu beschleunigen,

sowie der Aussage des Bundesumweltministers Jürgen Trittin vom 26.01.2000:

¹ Teil B reflektiert ausschließlich die Aussagen und Beiträge der Teilnehmer an der öffentlichen Anhörung. Für den Inhalt der Stellungnahmen ist das Umweltbundesamt nicht verantwortlich.

Es ist nicht länger hinnehmbar, dass trotz der seit langem vorliegenden Erkenntnisse über die schädlichen Effekte zinnorganischer Verbindungen Mensch und Umwelt mit diesen Stoffen nach wie vor belastet werden.

hat das Bundesumweltministerium nunmehr den Arbeitsentwurf einer nationalen Verbotsverordnung mit folgendem Inhalt vorgestellt:

(1) Zinnorganischer Verbindungen und Zubereitungen, die diese Stoffe enthalten, dürfen für folgende Zwecke nicht in den Verkehr gebracht werden:

- als Antifoulingfarbe,
- zur Aufbereitung von Wasser im industriellen, gewerblichen und kommunalen Bereich, unabhängig von seiner Verwendung,
- als Desinfektionsmittel
- als Textilhilfsmittel.

(2) Textilien mit einem Massegehalt an zinnorganischen Verbindungen von mehr als „x“ % dürfen nicht in den Verkehr gebracht werden

Folgende Ausnahmen sind hierbei vorgesehen:

(1) Für Antifoulingfarben	Das Verbot gilt nicht für das Inverkehrbringen von Antifoulingfarben, deren zinnorganischer Anteil chemisch gebunden ist, zum Aufbringen auf Schiffskörper mit einer Gesamtlänge von mehr als 25 m, die überwiegend zum Einsatz außerhalb von Binnenwasserstraßen und Seen bestimmt sind. (<i>Umsetzung der Richtlinie 1999/51/EG</i>).
---------------------------	---

Diese Ausnahme soll am 31.12.2002 enden (Umsetzung des IMO-Beschlusses).

(2) Für Textilien	Das Verbot gilt nicht für das Inverkehrbringen von Textilien, die vor dem xx. xx. 2000 hergestellt wurden.
-------------------	--

Abhängig vom Ergebnis der fachöffentlichen Anhörung am 14. März 2000 sind ggf. weitere Anwendungen und Erzeugnisse sowie Ausnahmen zu regeln.

Eine Recherche des Umweltbundesamtes in der IUCLID²-Datenbank der EU-Kommission im März 2000 (European Chemicals Bureau in Ispra) ergab folgendes Bild:

Unter den ca. 100.000 Stoffen des EINECS (Altstoff-Liste) befinden sich circa 600 zinnorganische Verbindungen.

Datensätze liegen bisher zu 101 Stoffen vor. Davon sind 8 **H**igh **P**roduction **V**olume Chemicals, also Substanzen die mit mehr als 1000 t/a produziert bzw. vermarktet wurden. Der Rest sind **L**ow **P**roduction **V**olume Chemicals, also Substanzen, die mit mehr als 10 t/a in Verkehr gebracht wurden.

Da zu mehreren identischen Substanzen verschiedene Hersteller Datensätze eingereicht haben, reduziert sich die Zahl der unterschiedlichen Stoff-Identitäten auf 61. Die Informationen aus diesen Datensätzen sind jedoch mit gravierenden Einschränkungen verbunden, und zwar hinsichtlich:

- Aktualität (die Angaben sind oft mehrere Jahre alt)
- Detaillierungsgrad (die Verwendungen sind meist sehr pauschal formuliert)
- Geographischer Bezug (die Daten geben lediglich den Ort der Produktion an)

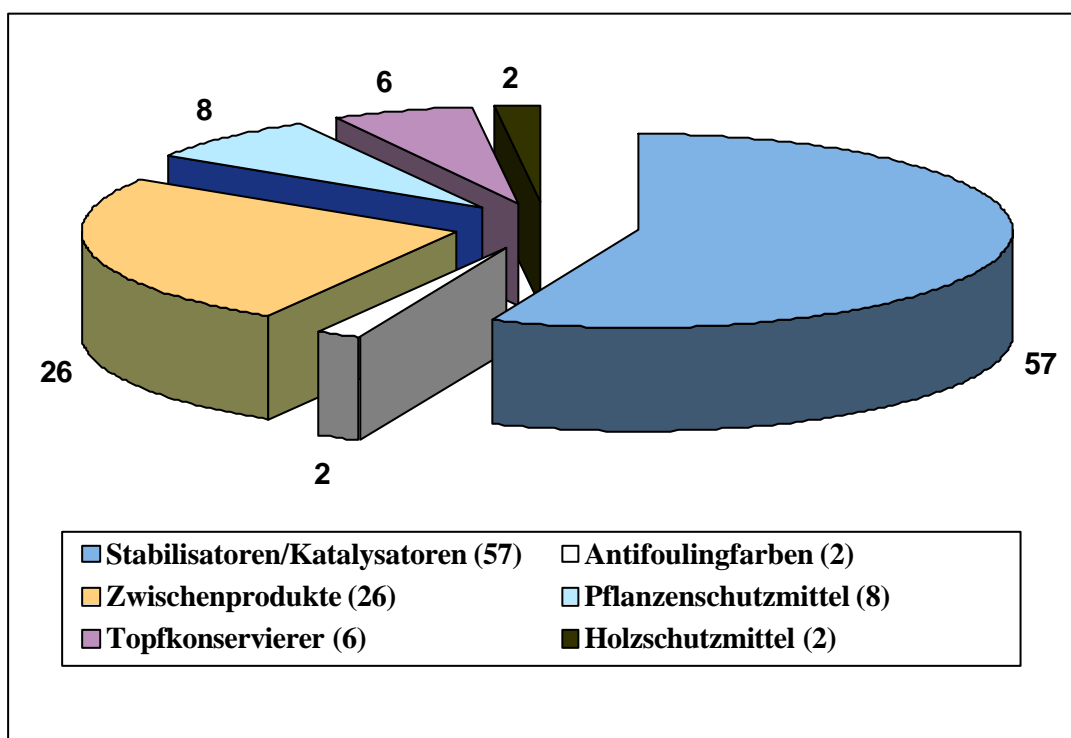


Abbildung 1: Verwendungsspektrum der zinnorganischen Verbindungen (EU, März 2000)

² International Uniform Chemical Information Database

2 Spezifische Verwendungen

2.1 Mono-/Diorganozinn Verbindungen

➤ PVC Stabilisatoren

Organozinnverbindungen werden in großen Mengen als Thermo- und/oder UV-Stabilisatoren bei fast allen PVC-Verarbeitungsverfahren eingesetzt (Kalandrier- und Extrusionsverfahren, Blasformen und Spritzgussverfahren). Dieser Verwendungsbereich ist der mengenmäßig bei weitem bedeutendste, bezogen auf alle Anwendungsbereiche zinnorganischer Verbindungen.

Weltweit werden etwa 75.000 t/a an Organozinnstabilisatoren eingesetzt; in Europa liegt der Verbrauch bei ca. 15.000 t/a, in Deutschland bei etwa 5.000 t/a (Verbrauchszahlen jeweils für das Jahr 1999).

Verwendete Substanzen sind v.a. Mono/Dialkylzinnmercaptoester und –carboxylate. Diese beiden Stoffgruppen machen ca. 10 % des Gesamtvolumens des europäischen Marktes für PVC-Stabilisatoren insgesamt aus. Während die Organozinnmercaptoester als Wärmestabilisatoren fungieren, verhindern die Carboxylate v.a. die Verwitterung der Kunststoffe im Außenbereich. Die Art der organischen Substituenten und Liganden, aber auch oftmals das Mischungsverhältnis von Mono- und Dialkylzinnkomponenten bestimmen die angestrebten Eigenschaften des verarbeiteten PVC.

Die Endkonzentrationen liegen typischerweise bei ca. 2 % des Kunststoffgewichtes. Bezogen auf etwa 20 % Zinnanteil des Stabilisators liegt der Zinngehalt somit bei etwa 0.4 % im Endprodukt.

Vom internationalen Verband der Produzenten zinnorganischer Substanzen (Organotin Environmental Programme Association - ORTEPA) werden die Mono- und Dialkylzinnverbindungen als „*unersetzlich für die Herstellung von vielen Hart-PVC-Produkten*“ bezeichnet, insbesondere wegen ihrer „*hervorragenden*“ Stabilisatorwirkung. Die Migrationsraten der Additive aus der PVC-Matrix werden als „*sehr gering*“ bezeichnet. In diesem Kontext wird explizit darauf verwiesen, dass in der Europäischen Union der Einsatz von Methyl- und Mono- sowie Dioctylzinn-Stabilisatoren in Nahrungs- und Arzneimittelverpackungen zugelassen ist, in den USA auch von Butylzinn-Verbindungen³.

³ In den Sickerwässern von kommunalen Mülldeponien wurden 0.1 µg/L bis maximal 4 µg/L (Summe zinnorganische Verbindungen) gemessen, wobei man von ca. 1 % PVC-Anteilen im Abfall ausging. Durch ihre Säure- und Methanbildung stellen Deponiekörper aus Umweltsicht dabei worst-case Bedingungen für das Elutionsverhalten dar [Quelle: Mersiowsky (1999): *Long-term behaviour of PVC Products under soil-buried and landfill conditions*]. Migrationsuntersuchungen von PVC-Rohren bei 20 °C (nach prEN 12873-1) ergaben für Mono- und Dioctyl-, sowie Mono- und Dibutylzinnchlorid jeweils Werte im Bereich von etwa 100 ng/L am ersten Tag. In den folgenden Tagen verringerten sich die Konzentrationen auf etwa die Hälfte [UBA-interne Untersuchungen]. Bei ca. 1.5 % Stabilisatoranteil im Hart-PVC wurden z.B. 1 µg/dm² in den ersten 10 Tagen bei 40 °C ausgetragen. Nach diesem „Abwaschen“ sinken die Konzentrationen deutlich ab.

Märkte:

S 15.000 t/a	⇒	davon 15 % Methylzinn
	⇒	davon 35 % Butylzinn
	⇒	davon 50 % Octylzinn

Tabelle 1: Verteilung zinnorganischer PVC Stabilisatoren nach organischen Resten (Europa 1999)

Produkte	Anwendungen	Produktions- volumina	Substanzen
Hartfolien (KALANDER)	Verpackungen	7.500 t/a	Mono- und Di-octyl- zinnmercaptoester Methylzinnmercap- toester
Flaschen (SPRITZBLAS- FORMEN)	Verpackungen	2.250 t/a	Mono- und Dioctyl- zinnmercaptoester Methylzinn- mercaptoester
Platten im Au- ßenbereich und transparente Fo- lien (EXTRUSION)	Bauindustrie	2.250–3.000 t/a	Mono- und Dioctyl- zinnmercaptoester und –carboxylate Methylzinn- mercapto-ester und –carboxylate
Rohre und Fittings (EXTRUSION) (SPRITZGUSS)	Hart-PVC-Rohre für Wasser- leitungen	750 t/a	Mono- und Dioctyl- zinnmercaptoester und andere Thio- Verbindungen
Sonstige An- wendungen	Hart-PVC- Schäume Weich-PVC- Fußboden-beläge Kalandervfolien Profile	750 – 1.000 t/a	Butyl-, Octyl-, Me- thylzinn- Verbindungen

Tabelle 2 Märkte für zinnorganische Stabilisatoren (Europa)

➤ Katalysatoren / Stabilisatoren

Seitens der ORTEPA werden Mono- und Dialkylzinn-Katalysatoren für die Herstellung spezieller Polymere (Kataphorese bei Grundlackierungen im Automobilbau, RTV Silikone) als essentiell eingestuft. In dieser Funktion dienen Organozinnverbindungen zur Reduktion des Energieeinsatzes, der Verminderung der Bildung unerwünschter Nebenprodukte und insbesondere zur Modifizierung der Kunststoffeigenschaften.

Verwendete Substanzen sind vor allem Mono/Dialkylzinnmercaptoester, -oxide und -carboxylate. Die Alkylreste bestehen aus Methyl, Butyl und Octyl.

Spezielle Polyester	Monobutylzinnverbindungen
Spezielle Silikone (RTV) ⁴	v.a. Dibutylzinnlaurat
PUR ⁵	v.a. Dibutylzinn Verbindungen
Kataphorese	Dibutylzinnoxid

Tabelle 3: Verwendungen von Mono und Dibutylzinnverbindungen in Kunststoffen.

Die Einsatzkonzentrationen liegen typischerweise zwischen 0.01 und 0.5 % des Kunststoffgewichtes.

Während des Einbrennens wasserbasierter Lacke (Grundlackierung) auf der Automobilkarosserie erfolgt eine teilweise Thermolyse, bei Pulverlacken eine fast vollständige Zersetzung (die Zersetzung beginnt oberhalb von ca. 180 °C).

Europa	Deutschland
ca. 900 t/a	ca. 300 t/a

Tabelle 4: Märkte für zinnorganische Katalysatoren (1999)

Auf Butylzinn-Verbindungen entfallen dabei mehr als 90 %, während Methylzinn- und Octylzinnverbindungen lediglich jeweils einen Marktanteil < 5 % haben.

Ebenfalls als „unverzichtbar“ stuft der Industrieverband Klebstoffe e.V. verschiedene Dimethyl-, Dibutyl- und Dioctylzinnverbindungen zur Herstellung bestimmter Polyurethan-basierter Kleb- und Dichtstoffe ein. In der Sparte Dicht- und Klebstoffe werden bei Masseanteilen von 0.1 % oder weniger, in Deutschland pro Jahr 15 – 20 t verbraucht. Das Dibutylzinndilaurat macht dabei ca. 80 % des Marktes aus.

⁴ **R**oom **T**emperature **V**ulcanizing

⁵ **P**oly**u**rethane

➤ Glasvergütung

Europa	Deutschland
circa 900 t/a	circa 180 t/a

Tabelle 5: Märkte zinnorganischer Verbindungen in der Glasvergütung (1999)

Neben anorganischen Titan- oder Zinnchloriden werden in der Glasindustrie Mono- und Diorganozinn-Halogenide verwendet. Die metallorganischen Verbindungen werden bei diesem Prozess verdampft und gasförmig den heißen Glasoberflächen zugeführt. Dort werden sie quantitativ thermisch zersetzt unter Bildung der anorganischen Zinnoxid-Beschichtung. Die Systeme sind geschlossen, nicht verbrauchtes Organozinn wird recycelt.

<u>Außenbeschichtung von Glasflaschen</u> zur Erhöhung der Kratzfestigkeit und zur Gewichtsreduzierung	Monobutylzinnchlorid
<u>Isolierverglasung</u> (als Vergütungsmittel zur Erzeugung von dotierten Zinnoxid-Beschichtungen) Selektive Reflexion von Wärmestrahlung	Mono- und Dibutylzinnchlorid Methylzinnchlorid Dibutylzinnfluorid
<u>Elektronische Anwendungen</u> Elektrisch leitfähige, transparente Beschichtungen (Plasmabildschirme)	Mono- und Dibutylzinnchlorid Methylzinnchlorid; Dibutylzinnfluorid

Tabelle 6: Sparten der Glasvergütung und jeweils eingesetzte Verbindungen

➤ Ladungsregler in Tonern

Hinweise auf einen Einsatz von zinnorganischen Substanzen als ladungsregelnde Bestandteile von Tonern in Kopiergeräten (Anmeldung aus dem Neustoffbereich) sind der ORTEPA (Dr. Newe) unbekannt. Möglicherweise wurde die Verwendung in dieser Sparte mittlerweile wieder eingestellt.

➤ Druckfarben

Dem Verband der Druckfarbenindustrie im Verband der Mineralfarbenindustrie ist bei einer Mitgliederumfrage ein einzelner Fall gemeldet worden, in dem ein Siebdruckfar-

benhersteller in manchen Sieb- und Tampondruckfarben einen Stabilisator einsetzt, der eine Dibutylzinnverbindung enthält.

2.2 Triorganische Zinnverbindungen

2.2.1 Tributylzinnverbindungen

Markt:

Produktion in der EU	Exporte aus der EU	Importe in die EU	Verbrauch in der EU
3.000 t/a	1.700 t/a	30 t/a	1.330 t/a

Tabelle 7: Europäische Marktstatistik für Produktion, Import und Export von TBTO (1996)

Neben der hauptsächlichen Verwendung von Tributylzinn aufgrund seiner bioziden Eigenschaften gibt es auch technische, nicht-biozide Anwendungen.

Bis(tributylzinn)oxid	Antifoulingfarben Holzschutz im konstruktiven Bereich verschiedene biozide Ausrüstungen von Dachbahnen, Silikondichtmassen, technischen Textilien mikrobielle Desinfektion
TBTN (naphthenat)	Holzschutz im konstruktiven Bereich
TBTCl (chlorid)	Hilfsreagenz in Pharmasynthese Modifizierung von Polymeren
TBTH (hydrid)	Hilfsreagenz in Pharmasynthese

Tabelle 8: Einsatzspektrum der triorganischen Zinnverbindungen (Deutschland)

2.2.1.1 Nicht-biozide Anwendungen

➤ Organische Synthesehilfsmittel

Menge	Substanzen
< 200 t/a	TBT-Hydrid, -Halogenid

Tabelle 9: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich Synthesehilfsmittel

Trialkylzinn-Synthesehilfsmittel werden für spezielle stereoselektive Reaktionen in meist vielstufigen Synthesen von Pharmazeutika verwendet. Das Synthesehilfsmittel wird nach der Reaktion quantitativ abgetrennt und einem Recycling zugeführt. Restmengen werden thermisch entsorgt.

➤ Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Menge	Substanzen
< 10 t/a (Europa)	TBTCl, DBTCl

Tabelle 10: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich Synthesekautschuk

Die Organozinnverbindungen modifizieren die Polymerstruktur des Kautschuks mit dem Ziel, den Rollreibungswiderstand von Reifen zu reduzieren. Hierbei wird das TBT „umgebaut“. Das bedeutet, dass kein TBT mehr im Kautschuk vorliegt, sondern vielmehr eine Art von „Organozinn-Polymer“. Ein potenzieller Umwelteintrag von TBT durch Freisetzung aus Partikeln des Reifenabriebs wird daher verneint.

2.2.1.2 Biozide Anwendungen

➤ Antifouling-Farben (AF)

Verbrauchte Menge		Substanzen
in Deutschland < 150 t/a	in Europa 1.330 t/a	TBTO

Tabelle 11: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich Antifoulingfarben

Die Belieferung beschränkt sich auf der Basis einer freiwilligen Selbstverpflichtung der Hersteller von TBTO auf solche Kunden, die Self-Polishing-Copolymer Farben (SPCs) produzieren.

Das TBTO-Produktionsvolumen in Deutschland liegt bei ca. 3.000 t/a, wovon jedoch mehr als 95 % exportiert werden.

Von den in Deutschland verkauften Antifouling-Schiffsfarben (500 t/a) entfallen 375 t auf TBT-haltige Produkte, wovon wiederum jedoch nur ein kleinerer Teil, nämlich 70 t/a auch in Deutschland hergestellt wurde. Andererseits werden in Deutschland auch etwa 350 t/a TBT-AF hergestellt, von denen 80 % ins Ausland exportiert werden.

Neben TBT werden in Deutschland keine anderen zinnorganischen Wirkstoffe als Antifoulants mehr eingesetzt.

Der Einsatz in Antifouling-Schiffsfarben ist nach Angaben der ORTEPA heute noch der einzige biozide, und damit umweltoffene Anwendungsbereich für TBT in Deutschland.

➤ Holzschutz

Mengen		Substanzen
80er Jahre	ca. 500 t/a	TBTO, TBTN
1990 – 1995	ca. 200 t/a	
seit 1995	< 100 t/a *	
* beschränkt sich auf die Belieferung industrieller Anwender		

Tabelle 12: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich Holzschutz (global)

Der Einsatz von TBT wird als Holzschutzmittel für spezielle Anwendungen bei Konstruktionshölzern (Doppelvakuum-Applikation) innerhalb der EU noch im Vereinigten Königreich, in Frankreich und Spanien praktiziert. Es ist nicht völlig auszuschließen, dass einzelne behandelte Fertigwaren auch nach Deutschland gelangen. In Deutschland selbst wurde die Belieferung des Sektors industrieller Holzschutz in 1990 eingestellt. In den 80er-Jahren wurden ca. 500 t/a TBT weltweit im Sektor Holzschutz verwendet. Diese Menge sank auf etwa 200 t/a zwischen den Jahren 1990 und 1995 ab. Seit 1995 liegt die weltweit verbrauchte Menge bei weniger als 100 t/a.

Obwohl TBT im Holzschutz in Deutschland auch in der Vergangenheit wenig verbreitet war, können einzelne behandelte Althölzer im Abfallbereich auftreten. Die vorgesehene Altholzverordnung sieht aufgrund der geringen Verbreitung von TBT in diesem Sektor in der Vergangenheit für eine stoffliche Verwertung keinen Grenzwert für zinnorganische Gehalte vor, zumal im Außenbereich verbautes Holz nicht in die stoffliche Verwertung fließen soll.

Der Verband der Deutschen Bauchemie e.V. bestätigt in einem schriftlichen Statement, dass in amtlich überprüften Holzschutzmitteln (Holzschutzmittel mit allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung des DIBt und Holzschutzmittel mit RAL-Gütezeichen) kein TBT verwendet wird. Einschränkend wird vermerkt, dass keine Angaben über Firmen außerhalb des Verbandes möglich sind.

Trotzdem bleibt durch die lange Lebensdauer behandelter Hölzer eine langanhaltende, wenngleich insgesamt wenig bedeutende Quelle diffusen Eintrags erhalten.

➤ Leder, Papier

Menge	Substanzen
0 t/a	---

Tabelle 13: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich der Leder- und Papierherstellung (Deutschland)

Nach Auskunft des Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V. (TEGEWA) wurde TBT über die letzten zehn Jahre hinweg nicht in der Leder- oder Papierproduktion in Deutschland eingesetzt.

In Deutschland findet kaum noch eine Lederproduktion statt. Importierte Rohhäute sind heute fast ausschließlich mit NaCl konserviert, so dass auch kein Eintrag über importierte Ware zu erwarten ist.

In der deutschen Papierproduktion liefen die TBT-Applikationen circa in 1990 aus.

➤ Textilausrüstung

Menge	Substanzen
0 t/a	---

Tabelle 14: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich der Textilindustrie (Deutschland)

Nach Auskunft der TEGEWA und des Verbandes Gesamttextil wurde die Verwendung von TBT im Bereich der bioziden Ausrüstung von Schwertextilien (LKW-Planen, Zeltbahnen, Markisen) gegen Ende 1999 eingestellt. Die Bundeswehr hat im September 1999 organozinnhaltige Biozide von der Liste der nach ihren Technischen Lieferbedingungen zulässigen Ausrüstungsmittel gestrichen.

Im Bereich der textilen Bedarfsgegenstände⁶ wird kein TBT angewendet. Allerdings umfasst dieses Segment auch beschichtete Textilien, die aus einem textilen Stützgewebe und einer mehr oder weniger dicken ein- oder auch beidseitigen Kunststoffbeschichtung bestehen (Regenbekleidung; Kunstleder; hochmodische, glänzende Bekleidung). Der Kunststoffanteil (PVC oder PU) kann dabei bis zu 80 % betragen. In diesem Anteil können, wie bei anderen Kunststoff-Bedarfsgegenständen aus PVC oder PU, zinnorganische Katalysatoren und Stabilisatoren zum Einsatz kommen. Auch im Bereich der unbeschichteten Bekleidungstextilien werden teilweise Imprägnierungen, z.B. schmutz- und wasserabweisende Ausrüstungen von Fasern durch Fluor- oder Silikonpolymere) mit Dialkylzinnverbindungen verwendet. Zinnorganische Stabilisatoren und Katalysatoren, einschließlich deren Verunreinigungen, gelangen ferner auch über PVC-Aufdrucke (Flockdruck) auf die Textilstücke (z.B. T-Shirts).

➤ Silikon-Dichtmassen

Menge	Substanzen
0 t/a (ab 1999)	TBTB

Tabelle 15: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich der Textilindustrie (Deutschland)

Es gab Verwendungen von TBT in Silikondichtmassen für den Sanitärbereich in Deutschland bis zum Jahr 1999. Die hierfür verwendeten Mengen lagen bei < 10 t/a. Für die nächsten Jahre ist deshalb mit einer zwar geringen, aber kontinuierliche Freisetzung aus diesen verbauten Materialien zu rechnen. Heute enthalten diese Produkte kein TBT mehr.

➤ PIB-Dachbahnen

Menge	Substanzen
0 t/a	TBTO

Tabelle 16: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich von Dachbahnen (Deutschland)

⁶ DIN 60 000, *Textilien – Grundbegriffe*, Januar 2000

Bis zum Jahr 1994 wurde TBT in Dachbahnen zur Regenabdichtung von Flachdächern eingesetzt. Die mit diesen Produkten verbaute Menge betrug in etwa 150 t/a TBT. Aus dieser Quelle sind innerhalb der nächsten Jahr(zehnt)e kontinuierliche Elutionsverluste und Umwelteinträge zu erwarten. Für Dachziegel sind der ORTEPA keine Applikationen bekannt.

Möglicherweise ist diese mengenmäßig bedeutsame Verwendung eine der Hauptquellen für die noch immer aktuellen Klärschlammbelastungen im kommunalen Einzugsbereich.

➤ Desinfektionsmittel im Hygienebereich

Menge	Substanzen
circa 0,01 t/a	TBTB

Tabelle 17: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich Desinfektionsmittel (Deutschland)

Die Verwendung TBT-haltiger Produkte zur Flächendesinfektion in einzelnen speziellen Indikationen, z.B. Bekämpfung hochresistenter Keime im Krankenhausbereich (3 % TBTB im Produkt) wurde in Deutschland in 1995 beendet, die zur Instrumentendesinfektion (0.75 % TBTB im Produkt) bereits in 1990.

Das damalige Marktvolumen dieses Segments lag bei etwa 1-5 t/a TBT.

Nach Auskunft des Industrieverbands Hygiene und Oberflächenschutz e.V. (IHO) gibt es in Deutschland, basierend auf einer verbandsinternen Umfrage, keine Verwendung zinnorganischer Verbindungen mehr in den Bereichen Reinigungsmittel und Oberflächendesinfektion. In den Listen zugelassener Produkte der Deutschen Veterinärmedizinischen Gesellschaft (DVG), der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM) und des Robert-Koch-Instituts (RKI), zuständig für § 10c BSeuchG⁷, sind keine zinnorganischen Wirkstoffe aufgeführt.

Einschränkungen:

Zur Prophylaxe gegen Fußpilz ist ein Antiseptikum als nach AMG zugelassenes Arzneimittel auf dem Markt. Das geschätzte Marktvolumen, bezogen auf TBTO, liegt bei etwa 7.5 kg/a.

Ferner ist noch ein Importprodukt auf dem Markt, welches im Bereich Instrumentendesinfektion eingesetzt wird (Tonometerkopf-Desinfektion in der ophthalmologischen Diagnostik).

⁷ Bundesseuchengesetz vom 23. April 1996 [BGBl. I, S.621]

➤ Wasch-, Reinigungs- und Pflegemittel

Dem Industrieverband Körperpflege und Waschmittel e.V. (IKW) ist keine Anwendung von zinnorganischen Verbindungen in Wasch-, Reinigungs- und Pflegemitteln für den privaten Haushalt bekannt.

➤ Topfkonservierung wasserbasierter Farben und Kleber

Menge	Substanzen
0 t/a	---

Tabelle 18: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich der Topfkonservierung (Deutschland)

Wasserbasierte Farben und Lacke benötigen zum Schutz vor Befall durch Mikroorganismen eine Konservierung (in-can preservation). *„Hierfür wurde - und wird z.T heute noch- TBT eingesetzt. Dies ist eine Anwendung, die die Organozinn-Hersteller nicht unterstützen“* (Statement der ORTEPA). Nach dem bisherigen Stand einer Umfrage unter Mitgliedern des deutschen Verbands der Lackindustrie (VdL) enthalten die Rezepturen ihrer Produkte keine triorganischen Zinnverbindungen (mehr)⁸. Dr. Kalbfus berichtet von einer Verwendung in Klebern von Bierflaschen-Etiketten in Bayern in 1999. Der Vertreter der ORTEPA verweist darauf, dass eine solche Verwendung weder offiziell bekannt ist, noch von Mitgliedern der ORTEPA [alle Hersteller weltweit, sind Mitglied dieser Vereinigung] empfohlen wird: *„TBT hat in dieser Anwendung nichts zu suchen“*. ORTEPA hat dies bereits vor zwei Jahren den Brauereien mitgeteilt.

In einem schriftlichen Statement des Industrieverbandes Klebstoffe e.V. wird eine Verwendung von TBT bei der Herstellung von Kleb- und Dichtstoffen verneint. Zur Herstellung von bestimmten Polyurethan-basierten Kleb- und Dichtstoffen seien jedoch verschiedene Dialkylzinnverbindungen *„unverzichtbar“*. Unter den verwendeten Substanzen nimmt dabei das DBTDL (Dibutylzinndilaurat) mit ca. 80 % eine dominierende Stellung ein. Bei Gehalten von *„< 0.1 %“* werden auf der Basis verbandsinterner Informationen in diesem Sektor Verbräuche an Dialkylzinnkatalysatoren von 15–20 t/a (Deutschland) abgeschätzt.

⁸ Diese Aussage des Verbandes der Lackindustrie e.V. wurde nachträglich aktualisiert und korrigiert ! Zwar wird TBT nicht in Do-it-yourself-Produkten verwendet; es wird jedoch von einigen Herstellern noch in Produkten „für den professionellen Verwender“ zur Konservierung eingesetzt

➤ Technische Verunreinigungen

Mono- und Dibutylzinnverbindungen und deren Gemische enthalten bis zu maximal 1 Gew. % (normiert als Zinn) TBT-Verbindungen als technische Verunreinigung. Der Monoanteil der Mischungen variiert dabei zwischen 15 % und 65 % Masseanteil. Durch thermodynamisch kontrollierte Gleichgewichtseinstellung reduziert ein steigender Monoanteil der Mischungen den Trianteil. Der Maximalanteil von 1 % TBT (normiert als Zinn) bezieht sich dabei auf Dibutylzinnverbindungen mit einem Anteil von > 95 % Dibutylzinnverbindung. Diese kommen als Katalysatoren in speziellen Polyurethanen, Polyestern und RTV-Silikonem, sowie speziellen PVC-Anwendungen (C-PVC-Rohre, besondere Spritzgussverfahren) zur Anwendung.

Bezogen auf eine Verwendung von insgesamt ca. 5.300 t/a (Verbrauch an Organozinnstabilisatoren und -katalysatoren in Deutschland) errechnet sich bei 1 % Masseanteil der technischen Verunreinigungen ein Wert von 53 t/a triorganischer Zinnverbindungen.

Die Migration aus den Polymeren (v.a. PVC) wird nach ORTEPA-Angaben als unbedeutend eingeschätzt, da Stabilisatoren/Katalysatoren sowie deren technische Verunreinigungen fest in die Polymermatrix eingebunden sind (siehe hierzu auch Teil C).

2.2.2 Triphenylzinn

➤ Pflanzenschutz

Eingesetzte Menge	Substanzen
45–50 t/a ⁹	TPTOH

Tabelle 19: Einsatzmengen und Substanzen im Bereich Pflanzenschutzanwendungen (Deutschland)

Das TPT enthaltende Produkt *Brestan flüssig*® wird zur Bekämpfung der pilzlichen Kraut- und Knollenfäule (*Phytophthora infestans*) als letzte Spritzung (1 Applikation pro Saison) in Kartoffeln empfohlen. Die Gesamtproduktion des Herstellers in Deutschland liegt bei ca. 800 t/a TPT. Bis zum Jahr 1997 wurde der Wirkstoff auch noch zur Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit (*Cercospora beticola*) in Zuckerrüben, sowie in Hopfenkulturen eingesetzt.

⁹ Die Vermarktung liegt nach Angaben der BBA (basierend auf § 19 PflSchG. "Meldepflicht") etwa 10 t/a höher

Andere Pflanzenschutzmittel mit zinnorganischen Wirkstoffen (z.B. Azocyclotin und Fenbutatinoxid) werden in Deutschland nicht mehr vertrieben (Industrieverband Agrar e.V. - IVA), obwohl die Produkte noch Zulassungen bis Ende 2006 bzw. 2004 haben.

2.3 Tetraorganische Zinnverbindungen

Tetrabutyl und Tetraoctylzinn werden ausschließlich als Vorstufen für die Synthese von Mono- und Dibutyl bzw. Mono- und Dioctylzinnverbindungen produziert. Eine Kontamination der Umwelt ist über Abwässer entsprechender Produktionsanlagen möglich (Monitoringdaten der ARGE Elbe).

3 Substitute für triorganische Verbindungen

3.1 Tributylzinn (TBT)

ORTEPA erklärt, dass es für alle bioziden, offenen TBT-Anwendungen zumindest mittelfristig Ersatz gäbe. Für die geschlossenen, nicht-bioziden Anwendungen (Pharmasynthesen, spezielle Polymermodifikation) gelte dies hingegen nicht.

3.1.1 Nicht-biozide Anwendungen

➤ Pharmasynthesen

Die organischen Synthesen verlaufen in geschlossenen Systemen. Nach Auskunft der ORTEPA wird das Synthesehilfsmittel zurückgewonnen. Rückstände aus Pharmasynthesen werden in Deutschland ausnahmslos verbrannt. Ein Eintrag in die Umwelt ist aus diesem Anwendungssektor daher nicht zu erwarten.

➤ Desinfektionsmittel / Antiseptika

Es existiert in Deutschland noch ein Produkt auf dem Markt (*Incidin[®] -M-Spray Extra*), welches als Fußpilzprophylaktikum auf der Haut (Zulassung nach AMG) als auch zur Anwendung auf Strümpfen und Schuhen geeignet ist. Es enthält 0.0083 % TBT-Benzoat (= TBTB). Die Organozinnkomponente gewährleistet nach Angaben des Vertreibers die Remanenzwirkung des Produktes auf den behandelten Materialien.

Das Marktvolumen des Produkts lag über die letzten Jahre gleichbleibend bei etwa 9.5 t/a; dies entspricht einem Anteil von etwa 7.5 kg/a TBTB.

Als alternative Produkte wären Aldehyde (Formaldehyd oder Glutaraldehyd) denkbar, die über ihre proteinvernetzende Wirkung über eine gute Remanenz auf der Haut verfügen. Diese Stoffe weisen allerdings nicht nur ein sensibilisierendes Potential auf (allergologisches Risiko), sondern müssen für eine ausreichende antimykotische Wirkung, auch gegen Sporen, in toxikologisch bedenklichen Konzentrationen von ca. 2 % eingesetzt werden. Das TBTB-Produkt hingegen zeigt eine sehr gute Hautverträglichkeit über Jahre hinweg. Betriebszweige, in denen Feuchtarbeit üblich ist, sind daher nach Herstellerangaben auf das Produkt angewiesen.

Ein weiteres Nischenprodukt (*Pantasept*®) wird im Bereich der Instrumentendesinfektion eingesetzt (Tonometerköpfchen-Desinfektion in der ophthalmologischen Diagnostik zur Messung des Augeninnendrucks). Nach Herstellerangaben wird die hierfür notwendige Schutzwirkung gegen Sporen „... *von anderen Wirkstoffen oder Systemen schwer oder nicht erreicht*“. Die eingesetzten Mengen an TBTB in diesem Bereich sind im Vergleich zu anderen Applikationen sehr gering.

3.1.2 Biozide Anwendungen

➤ Antifouling-Farben (AF)

Circa 75 % der Welthandelsflotte sind mit TBT-haltigen Farben ausgestattet. In Japan ist die Applikation von TBT-AF aber bereits seit etwa 5 Jahren vollständig untersagt. Sie wurden v.a. durch kupferhaltige Farben ersetzt.

Die IMO strebt an, die Applikation von TBT-haltigen Antifoulingfarben ab dem Jahr 2003 weltweit zu untersagen. Ab dem Jahr 2008 dürften auch keine TBT-haltigen Altanstriche mehr auf den Schiffen vorhanden sein (oder müssen möglicherweise durch eine impermeable Deckschicht („sealer“) von einer weiteren Freisetzung abgeschildert sein).

Nach Aussagen der Schiffsfarbenhersteller gibt es bereits eine „*Vielzahl*“ von TBT-freien Antifoulingfarben auf dem Markt. Die „*Performance*“ dieser Produkte ist je nach Einsatzgebieten, Fahrtgeschwindigkeiten und Liegezeiten sehr unterschiedlich, „*oft nicht zu Ende ausgetestet und ausgereift*“. Die Gewährleistung der Standzeiten sind entsprechend unterschiedlich. Die TBT-freien Produkte sind aufgrund höherer Rohstoffpreise teurer als die TBT-Farben. Die SPCs unter den TBT-freien Farben enthalten neben Kupfer, im Gegensatz zu den ablativen kupferhaltigen Farben, relativ leicht abbaubare organische Wirkstoffkomponenten. Nicht alle TBT-freien Farben haben eine den TBT-haltigen Antifoulingfarben vergleichbare Wirksamkeit: Silikonbeschichtungen sind nur geeignet für schnell fahrende Schiffe, der elektrochemische Bewuchsschutz befindet sich noch in der Entwicklung und die ablativen Antifoulingfarben auf Basis von Kupfer haben eine maximale Standzeit von 3 Jahren. In der IMO hat man sich bisher nur mit den TBT-freien, in der Wirksamkeit äquivalenten Produk-

ten, den Cu-SPCs befasst. Diese SPCs enthalten neben Kupfer –im Gegensatz zu den ablativen Farben- nur relativ leicht abbaubare organische Komponenten.

Wichtige Argumente der Diskussion am 14.03.00 vor dem Hintergrund einer geplanten nationalen Verbotsrichtlinie :

ORTEPA weist auf Untersuchungen hin, dass die Konzentrationen in den Sedimenten und in Biota außerhalb extrem frequentierter Bereiche wie Häfen und Werften insbesondere seit der Umstellung von frei assoziierten (= ablativen) TBT–Antifoulingfarben auf die Self-Polishing-CoPolymere (SPCs) deutlich gesunken seien, ebenso Zahl und Intensität der von Sterilität betroffenen marinen Schneckenpopulationen entlang der Nordseeküsten¹⁰.

Neben den deutlich höheren Kosten der alternativen, zinnfreien AF wird seitens des Bundesamts für Wehrtechnik und Beschaffung (BWB) v.a. auf die außerordentlich gute Dauerwirkung der TBT-haltigen Farben verwiesen, welche von den zinnfreien Alternativen nicht erreicht werden würde. Dies gelte v.a. bei Schiffen mit längeren Liegezeiten und/oder unterschiedlichen Fahrgeschwindigkeiten. Zudem sei eine bessere Umweltverträglichkeit der Alternativen nicht nachgewiesen. Letzterem wird von UBA nachdrücklich widersprochen.

Zweifel an der Garantieleistung der TBT–freien, meist auf Kupfer basierenden Alternativprodukte werden auch vom Verband deutscher Reeder geäußert. Zusätzliche und außerplanmäßige Zwischendockungen, bedingt durch vorzeitigen Wirkungsverlust, würden erhebliche logistische Probleme und finanzielle Nachteile v.a. bei Containerlinien verursachen. Zudem sei die Gewährleistung technischer Standzeiten oft Gegenstand von Vereinbarungen in den Charterverträgen. Aufgrund starker internationaler Verflechtungen der Seeschifffahrt wären nationale Alleingänge bei der Regulierung von TBT-haltigen Farben außerordentlich problematisch, da sie zu einem weiteren „Ausflaggen“ deutscher Schiffstonnage führen könnte.

Silikonfarben sind gegen mechanische Beschädigungen anfällig (Abkratzen von Teilen der Beschichtung z.B. an Kaimauern). An den schadhafte Stellen ist dann kein Bewuchsschutz mehr vorhanden. Deshalb sind diese Farben nicht universell einsetzbar.

Viele KMU (kleine und mittlere Unternehmen) haben, im Gegensatz zu den größeren Firmen, noch keine eigenen Alternativprodukte zu den TBT-haltigen Farben entwickelt. Die Vertreterin der Fachgruppe Schiffsfarben im VCI verweist außerdem darauf, dass eine vorgezogene nationale Verbotsverordnung viele interessante Entwicklungen von Alternativen v.a. in den KMU strangulieren würde und diese Unternehmen in existenzielle Schwierigkeiten bringen würde. Viele Produkte befinden sich noch in der Erprobung und sind noch nicht vollständig ausgetestet. [Anmerkung: die

¹⁰ *“Further updates on the toxicology of tributyltin, including assessment of risks to humans, wildlife, and aquatic life”* (1998) Information papers submitted by ORTEPA to 42nd session of MEPC (marine Environmental Protection Committee of the International Maritime Organisation).

„Umfangreiche Untersuchungen in Irland und Frankreich zeigen jedoch, dass diese Entwicklung nicht generell für alle europäischen Regionen gilt“ [schriftliches Statement hierzu von Frau U. Schulte-Oehlmann, IHI Zittau]

geplante nationale Verbotsrichtlinie sieht kein vorgezogenes Verbot von TBT-haltigen Antifoulingfarben vor, sondern orientiert sich an den zeitlichen Vorgaben der IMO]

UBA verweist darauf, dass die anstehenden Alternativen zu TBT-haltigen Antifoulingfarben keineswegs als „umweltfreundlich“ einzustufen seien, da auch sie (öko)toxische und persistente Stoffe (Cu^{++}) freisetzen. Diese Produkte sind deshalb nur als „weniger umweltschädliche“ Übergangslösungen zu den angestrebten biozidfreien Techniken zu akzeptieren. Drei große Hersteller von Antifouling-Produkten haben dem UBA gegenüber teils belegt („track records“), teils über Gewährleistungsgarantien versichert, dass ihre TBT-freien SPC-Produkte die gleiche Wirksamkeit (Standzeit) aufweisen, wie die TBT-haltigen.

3.2 Triphenylzinn (TPT)

Die Abschlussspritzung von Kartoffeln gegen *Phytophthora infestans* ist die einzige verbliebene Verwendung von TPT in Deutschland. Der Vertreter des Zulassungsinhabers verwies darauf, dass das Mittel insbesondere aufgrund seiner sporenbekämpfenden Wirkung angewendet würde. Damit würde ein Transfer von Sporen von den befallenen Blättern in den Boden verhindert, und somit einer Infektion der Knollen (Auslösung der Lagerfäule) vorgebeugt. Es sind auch andere Wirkstoffe bzw. Produkte zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule zugelassen. Allerdings sollen sie weniger geeignet sein, auch die Sporulation der Pilze zu verhindern. („... *keine vergleichbar sichere Wirkung*“). Ferner soll der Wirkstoff aufgrund seiner Kontaktwirkung weniger anfällig für Resistenzbildungen sein als systemische Wirkstoffe.

Der Wirkstoff wird z.Z. auch auf EU-Ebene im Rahmen der Richtlinie 91/414/EWG hinsichtlich einer Aufnahme in Anhang I („Positivliste“) bewertet; berichterstattendes Land ist das Vereinigte Königreich.

4 Glossar

➤ Stoffakronyme

DBT	Dibutylzinn
DBTCI ₂	Dibutylzinn - Chlorid
DBTDL	Dibutylzinn - Dilaurat
MBT	Monobutylzinn
MBTCI ₃	Monobutylzinn-Chlorid
TBTB	Tributylzinn - Benzoat
TBTCI	Tributylzinn – Chlorid
TBTf	Tributylzinn-Fluorid
TBTL	Tributylzinn - Laurat
TBTMA	Tributylzinn-Methacrylat
TBTN	Tributylzinn-Naphthenat
TBTO	Tributylzinn - Oxid
TcHT	Tricyclohexylzinn
TPT	Triphenylzinn
TPTOH	Triphenylzinn-Hydroxid (= Fentinhydroxid)
TTBT	Tetrabutylzinn

➤ Akronyme von Ämtern, Instituten, Verbänden, etc.

BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin
BWB	Bundesamt für Wehrtechnik und Beschaffung
DGHM	Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie
DIBt	Deutsches Institut für Bautechnik
DVG	Deutsche Veterinärmedizinische Gesellschaft
IHO	Industrieverband Hygiene und Oberflächenschutz e.V.
IKW	Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.
IMO	International Maritime Organization
IVA	Industrieverband Agrar e.V.
MEPC	Marine Environmental Protection Committee (Arbeitsgruppe der IMO)
ORTEPA	Organotin Environmental Programme Association
RAL	Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V.

RKI	Robert-Koch-Institut
SRU	Sachverständigenrat für Umweltfragen
TEGEWA	Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfsmittel, Gerbstoff- und Waschrohstoff-Industrie e.V.
VCI	Verband der chemischen Industrie e.V.
VdL	Verband der Lackindustrie e.V.
VKE	Verband der kunststofferzeugenden Industrie e.V.
WHO	World Health Organization

➤ Ökonomische und technische Fachbegriffe

KMU	kleine und mittlere Unternehmen
SPC	Self-Polishing Co-Polymer (der biozide Wirkstoff ist chemisch an ein Polymer gebunden. Diese Bindung hydrolysiert und gibt dabei kontrolliert und kontinuierlich den bioziden Wirkstoff an das umgebende Wasser ab)

TEIL C

1	<i>Ergebnisse und Schlussfolgerungen</i>	2
1.1	Triorganische Zinnverbindungen	2
1.1.1	Verwendungen	2
1.1.1.1	Tributylzinn (TBT)	2
1.1.1.1	Triphenylzinn (TPT)	4
1.1.2	Substitutionsmöglichkeiten	5
1.1.2.1	Tributylzinn (TBT)	5
1.1.2.2	Triphenylzinn (TPT)	7
1.2	Mono- und Diorganische Zinnverbindungen	8
1.3	Tetraorganische Zinnverbindungen	9
2	<i>Empfehlungen</i>	10
2.1	Triorganische Zinnverbindungen	10
2.2	Mono- und Diorganische Zinnverbindungen	10
2.3	Tetraorganische Zinnverbindungen	10

1 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

1.1 Triorganische Zinnverbindungen

1.1.1 Verwendungen

Nach Darstellung von ORTEPA und den jeweiligen Industrieverbänden im VCI wurden, mit Ausnahme von TBT im Sektor Antifoulings, in der Vergangenheit fast alle bioziden, umweltoffenen Anwendungen der zinnorganischen Verbindungen von den Vertreibern der Produkte aufgegeben

1.1.1.1 Tributylzinn (TBT)

Allerdings befinden sich wahrscheinlich noch Reste behandelter Materialien (Dachbahnen, Schwertextilien) auf dem Markt, auf jeden Fall jedoch noch im Gebrauch. Auch bei einer vollständigen und sofortigen Einstellung der Produktion und Verwendung triorganischer Zinnverbindungen ist deshalb nur ein langsam nachlassender Eintrag in die Umwelt zu erreichen.

Heute werden Tributylzinnverbindungen in Deutschland noch in folgenden Bereichen verwendet:

➤ Antifouling Schiffsfarben (AF)

Deutschland ist der weltweit bedeutendste Produktionsstandort für TBT. Fast die gesamte produzierte Menge wird jedoch als Rohprodukt (TBT), ein kleinerer Teil davon als formulierte Farbe, exportiert. Hauptimporteure sind die Länder Südostasiens, wo sich ein Großteil der globalen Werftkapazitäten befinden. Etwa $\frac{3}{4}$ der Welthandelsflotte ist mit TBT-haltigen Anstrichen ausgerüstet. Deutschland ist vor diesem Hintergrund eher ein unbedeutender Konsumenten-Markt für TBT-haltige Schiffsfarben (siehe Zahlen in Teil B)

➤ Spezielle biozide Einsatzgebiete

Es gibt heute noch zwei weitere Bereiche, in denen TBT aufgrund seiner bioziden Wirkung eingesetzt wird:

Prophylaxe gegen Fußpilz: Die in Deutschland verbrauchte Wirkstoffmenge in diesem Bereich liegt bei etwa 7.5 kg/a.

Desinfektion von Tonerköpfchen: Die einzige, noch praktizierte Indikation im Bereich Instrumentendesinfektion. Die hierfür verbrauchte Menge dürfte vernachlässigbar gering sein.

➤ Topfkonserverung

Obwohl von den Herstellern von TBT nicht „unterstützt“, wird TBT noch teilweise zur Topfkonserverung von Lacken und Farben eingesetzt.

➤ Einsatz als Synthesehilfsstoff

Das nicht verbrauchte Material wird recycelt; die gesamten Produktionsabfälle aus der Pharmaindustrie werden in Deutschland verbrannt. Ein Eintrag in die Umwelt aus diesem Bereich ist bei sachgerechter Handhabung daher nicht zu erwarten.

➤ Styrol-Butadien-Kautschuk

Es handelt sich um eine mengenmäßig unbedeutende Anwendung¹

➤ Verunreinigungen

Bezogen auf eine Einsatzmenge von 5.300 t/a an mono- und diorganischen Zinnverbindungen in Deutschland als Stabilisatoren/Katalysatoren errechnen sich bei angenommen 1 % technische Verunreinigung circa 53 t/a an triorganischen Zinnverbindungen in diesem Sektor. Die Butylzinnverbindungen haben hiervon einen Marktanteil von etwa 35 %². Daraus errechnet sich für das TBT eine Menge von 17.5 t/a als technische Verunreinigung in Kunststoffen. Bei einer angenommenen Migration von insgesamt 5 % aus der Polymermatrix der Produkte wird ein maximaler TBT-Umwelteintrag von 875 kg/a über diesen Pfad abgeschätzt.

Verunreinigungen von Methyl- und Octylzinnverbindungen mit TBT-Verbindungen sind aufgrund der getrennten Produktionsprozesse auszuschließen.

Zum Austrag von PVC-Additiven aus Mülldeponien liegt eine umfangreiche Studie vor³. Die Verhältnisse in Deponien (Säurebildung, Methanbildung) können dabei als „worst case scenario“ für Umweltbedingungen gelten. (Solche Ergebnisse sind jedoch bestenfalls semiquantitativer Art, da die Zusammensetzung der Deponiekörper geschätzt werden muss. Daneben führt der mikrobielle, anaerobe Abbau an der Oberfläche der PVC-Matrix einerseits zu einer Aufrechterhaltung von Konzentrationsgradienten zwischen PVC-Matrix und der Umgebung, und somit fortgesetzter Diffusion aus dem Material, andererseits kann aus den Konzentrationen und Muster der Verbindungen im Eluat nicht mehr direkt auf die das Stoffspektrum unmittelbar am Ort des Aus-

¹ Im Bericht des INFU Dortmund *„Exemplarische Erfassung der Umweltexposition ausgewählter Kautschukderivate bei der bestimmungsgemäßen Verwendung in Reifen“* wird TBT nicht aufgeführt.

Auch nach Auskunft des Deutschen Kautschuk-Instituts ist kein TBT-Einsatz in diesem Sektor bekannt. Einschränkend wird angemerkt, dass es im Kautschuk- und Gummibereich derart viele „Exoten“ gäbe, dass ein punktueller Einsatz nicht definitiv ausgeschlossen werden könne. In diesem Falle würde es sich aber um Spezialprodukte ohne Mengenrelevanz handeln.

² Zahlen für Europa

³ I. Mersikowsky, J. Ejlerthsson (1999) *Long-term behaviour of PVC Products under soil-buried and landfill conditions* – Research Project of Technische Universität Hamburg-Harburg

tritts aus dem PVC geschlossen werden.) An verschiedenen realen Deponiekörpern in Deutschland, Schweden und Italien wurden in den Sickerwässern Gesamt-Organozinn-Konzentrationen zwischen 0.1 µg/L und 4 µg/L gemessen. Unterstellt man vergleichbare Freisetzungsraten aus dem PVC und vergleichbares Adsorptions- und Abbauverhalten im Deponiekörper, so ergäben sich bei angenommenen 1 % Triorganozinn-Gehalt in den Stabilisatoren Konzentrationen von 1 ng/L bis 40 ng/L in den Sickerwässern.

Eigene Untersuchungen des UBA zur Migration von Mono- und Dibutyl- bzw. Mono- und Dioctylzinn aus Trinkwasserrohren (nachchloriertes PVC-C) nach prEN 12873-1 ergaben nach 24 Stunden und bei 20 °C Wassertemperatur Konzentrationswerte von ca. 40 ng/L (bezogen auf Zinn). TBT wurde nicht bestimmt, würde aber bei angenommenen 1 % Masseanteil im Stabilisator und vergleichbarem Migrationsverhalten bei 0.4 ng/L erwartet (analytisches Nachweisproblem). In einem 10-Tage-Migrationstest aus PVC-C in Wasser bei 40 °C (entsprechend Vorschrift für Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände) wurden 44 ng/L MBTC₃ (= 18 ng/L als Zinn) und 55 ng/L DBTC₂ (= 21 ng/L als Zinn) gemessen [unveröffentlichte Daten].

Vergleichbare Daten werden auch in der Literatur⁴ gefunden: So wurden aus frisch installierten C-PVC Trinkwasserrohren (Zulassung in CAN und USA) für MBT maximale Konzentrationen von 28,5 ng/L und für DBT von 53 ng/L gemessen, wobei jedoch in den meisten Proben die analytische Nachweisgrenze von 0,5 ng/L unterschritten wurde.

1.1.1.1 Triphenylzinn (TPT)

Bis Mitte der 90er Jahre wurde in den Niederlanden⁵ neben TBT (als TBTO, TBTMA und TBTF) auch TPT (als TPTF) in Antifouling-Farben eingesetzt (ca. 8 % Anteil). Für Deutschland ist von vergleichbaren Zahlen auszugehen. Zumindest zwei Firmen vermarkteten bis zum Jahr 1995 TPT-haltige Antifouling-Farben. Da mit dem Aufbrauchen von Beständen über einen längeren Zeitraum zu rechnen ist, und die SPC-AF Standzeiten bis zu fünf Jahren haben, ist erst in den nächsten Jahren mit einem Rückgang der Freisetzung aus dieser Anwendung zu rechnen. Es liegen Hinweise vor, dass TPT-Produkte aufgrund ihrer algiziden und fungiziden Wirkung auch für andere Zwecke benutzt wurden (Anstriche in Gewächshäusern und Kühlsystemen, Schwertextilienkonservierung etc.). Dieser Bereich ist jedoch nicht quantifizierbar.

Heute wird in Deutschland als einzige, offiziell bekannte Verwendung von TPT noch der Einsatz als Fungizid im Kartoffelbau praktiziert (in Form von TPTOH). Nachdem noch vor zehn Jahren in Deutschland bei Kartoffeln bis zu 6 Anwendungen, in Zuckerrüben bis zu 3 und in Hopfen bis zu 2 Applikationen zugelassen waren, wurde der Einsatz in 1996 auf nur noch je eine Applikation pro Vegetationsperiode begrenzt. Ab

⁴ Sadiki, A. et al. Chemosphere (1999) Vol.38(7), pp 1541-1548

⁵ Evers, E.H.G et al (1995) *Aquatic outlook to tributyl compounds*; National Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment (RIZA), Lelystad

November 1997 ist die landwirtschaftliche Anwendung von TPT nunmehr auf eine Applikation pro Vegetationsperiode in Kartoffeln beschränkt. Manche der aktuellen TPT-Konzentrationen in Klärschlämmen können allerdings kaum auf diese landwirtschaftliche Anwendung zurückgeführt werden. Zudem koinzidieren die Regionen intensiven Kartoffelanbaus in Deutschland in der Regel nicht mit den Regionen der höchsten gemessenen Sedimentkonzentrationen.

1.1.2 Substitutionsmöglichkeiten

Der in der Vergangenheit vorgenommene, freiwillige Verzicht von Triorganozinnverbindungen zeigt, dass es adäquate Substitutionsprodukte gibt. In ihrer bioziden Funktion werden triorganische Zinnverbindungen in Deutschland heute nur noch in Antifoulingfarben und in Pflanzenschutzmitteln in relevanten Mengen verwendet.

1.1.2.1 Tributylzinn (TBT)

➤ Antifouling-Schiffsfarben (AF)

Zu unterscheiden ist zwischen den konventionellen, ablativen AF mit Standzeiten von 0.5–2 Jahren und den Self Polishing Copolymers (SPCs) mit Standzeiten von 2.5–5 Jahren.

Es existieren bereits mehrere alternative Antifouling-Systeme auf dem Markt. In Japan sind TBT-haltige Mittel seit ca. 5 Jahren nicht mehr zugelassen und (meist) durch kupferhaltige AF ersetzt.

Die Alternativprodukte sind jedoch naturgemäß noch nicht so intensiv für verschiedenste Einsatzbedingungen „durchgetestet“ wie die TBT-Systeme. Deshalb herrscht in Reederkreisen noch eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der Gewährleistung der v.a. aus logistischen Gründen (Dockungsintervalle) geforderten Standzeiten der TBT-freien Produkte. Außerdem sind die alternativen Produkte infolge höherer Rohstoffpreise deutlich teurer.

Nach Erkenntnissen des Umweltbundesamtes kommen als echte Alternativen zu den TBT-SPCs derzeit nur die Cu-SPCs in Frage, da nur sie eine vergleichbare Gewährleistung an Wirksamkeit und v.a. Wirkungsdauer bieten. Drei große Hersteller haben gegenüber dem UBA glaubhaft belegt, dass ihre TBT-freien Produkte die gleichen Standzeiten aufweisen, wie die TBT-haltigen AF. Ablative Kupfer-AF werden demgegenüber nicht als akzeptable Alternativen betrachtet, da sie

- a) ihre Kupfer-Ionen nur diffusionskontrolliert (also in nicht gleichbleibenden Raten) freisetzen
- b) die Standzeiten von TBT-Produkten nicht erreichen.
- c) organische Wirkungsverstärker („booster“) enthalten, die nicht leicht abbaubar sind (Triazine [*Irgarol*], Harnstoffderivate [*Diuron*]).

Auch TBT-haltige Antifoulingfarben enthalten Kupfer, und zwar in ähnlich hoher Konzentration wie die eigentlichen Cu-SPCs. Eine „Problemverlagerung“ von TBT nach Kupfer findet demnach nicht statt.

Es ist allerdings auch darauf hinzuweisen, dass die alternativen Cu-SPCs keineswegs als „umweltfreundlich“ einzustufen sind, da auch sie das ökotoxische und nicht-abbaubare Cu^{++} freisetzen. Diese Produkte sind deshalb nur als „weniger umweltschädliche“ Übergangslösungen zu angestrebten biozid-freien Techniken zu akzeptieren.

Die vom BMU geplante Änderung der Chemikalien-Verbotsverordnung und der Gefahrstoff-Verordnung muss in der Europäischen Kommission notifiziert werden und unterstützt mit der ebenfalls zur Notifizierung eingereichten Verbotsverordnung Belgiens für organozinnhaltige Antifoulings eine mögliche Harmonisierung im Rahmen der EU. Gleichzeitig wird damit auch eine zeitgerechte Umsetzung der Antifoulings-Konvention der IMO unterstützt. Regionale Verbote bedingen aufgrund der zur Zeit noch deutlich höheren Preise für zinnfreie Antifoulings Wettbewerbsnachteile der betroffenen Reeder. Die deutschen Reeder wollen sich bei einem Notifizierungsverfahren bei der EU über ihre Verbände für eine fristgerechte Umsetzung der Antifoulings-Konvention bei der IMO einsetzen.

➤ Spezielle biozide Einsatzgebiete

Die für antiseptische Zwecke verbrauchte Menge ist sehr gering ($< 10 \text{ kg/a}$). Es handelt sich um eine „offene Anwendung“; allerdings wird sich eine Umweltentlastung beim Verbot dieser Anwendungen nur marginal bemerkbar machen.

➤ Topfkonservierung

Zum Zeitpunkt der Anhörung war noch nicht bekannt, dass TBT in dieser Sparte noch eingesetzt wird. Die Frage nach der Substituierbarkeit wurde daher nicht aufgeworfen. Da viele Produkte in diesem Bereich durch andere biozide Stoffe konserviert werden kann gefolgert werden, dass adäquate Alternativen in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen.

➤ Einsatz als Synthesehilfsstoff

Ein Eintrag aus diesem Bereich in die Umwelt ist, sachgerechter Handhabung vorausgesetzt, nicht zu erwarten.

➤ Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Allein in Deutschland fallen pro Jahr ca. 1.2 Mio. t Altgummi an, davon ca. 600.000 t Altreifen. Der Anteil von SBR an der Gesamtproduktion von Synthesekautschuk liegt bei etwa 57 % (1995). Bei einer angegebenen Menge von „ $< 10 \text{ t/a}$ in Europa“ handelt es sich bei den zinnorganischen Verbindungen, verglichen mit anderen Vulkanisati-

onsbeschleunigern, um einen sehr geringen Marktanteil. Eine Substitution kann sich auf die Reifenherstellung in Deutschland daher nicht negativ auswirken.

➤ Textilhilfsmittel

Sowohl in Bekleidungstextilien als auch in industriellen Textilien wird mittlerweile kein TBT mehr als biozider Wirkstoff eingesetzt. Organozinnverbindungen können jedoch über Stabilisatoren und Katalysatoren (einschließlich deren technische Verunreinigungen) in Faserbeschichtungen, Aufdrucken etc. auf Textilien gelangen. Insbesondere bei speziellen Schwertextilien kann dabei der Kunststoffanteil mehr als 80 % ausmachen.

➤ Technische Verunreinigungen

Ein „Nullwert“ ist für technische Verunreinigungen von Mono- und Diaklyzinnverbindungen durch einen unvermeidbaren Anteil an den jeweils korrespondierenden Trialkylzinnverbindungen nicht erreichbar. Mono- und Dibutylzinn-Stabilisatoren für PVC werden in Europa in technischen Anwendungen (non-food Bereich) eingesetzt. Die Polymeradditive bzw. Katalysatoren für Polymeranwendungen werden dabei weitgehend in die Polymermatrix eingebunden. Dies trifft gleichermaßen für das TBT zu.

Orientierende Versuche im Umweltbundesamt zur Migration von Organozinnverbindungen aus PVC-Rohren in das Trinkwasser deuten darauf hin, dass ein Austrag aus PVC-Produkten fast ausschließlich in der Anfangsphase eines Wasserkontakts stattfindet.

Zur Klärung der Möglichkeiten einer weiteren substanziellen Reduktion der technischen Verunreinigungen werden von den Mitgliedern der ORTEPA zur Zeit weitere Untersuchungen durchgeführt.

1.1.2.2 Triphenylzinn (TPT)

➤ Antifouling-Schiffsfarben (AF)

TPT wird in Deutschland mittlerweile nicht mehr in AF eingesetzt.

➤ Pflanzenschutz

Normalerweise werden mehrere Spritzungen gegen die Kraut- und Knollenfäule (*Phytophthora infestans*) während einer Vegetationsperiode notwendig. TPT (formuliert als *Brestan flüssig*®) wird dagegen z.Z. nur als einmalige Abschluss-Spritzung eingesetzt. Es gibt weitere für diese Indikation zugelassene Produkte auf dem Markt. Diese mögen gegenüber TPT unter einigen Aspekten (Hemmung der Sporulation, Dauerwirkung, Kontaktwirkung) weniger wirksam sein. Durch Wirkstoffwechsel, entsprechende produktionstechnische Verbesserungen, wie z.B. schonende Ernte und

Optimierung der Lagerbedingungen der geernteten Kartoffeln etc., ließen sich aber wahrscheinlich die meisten Nachteile beim Verzicht auf eine Abschluss-Spritzung mit TPT ausgleichen.

Die nationale Zulassung von *Brestan flüssig*[®] nach PflSchG. läuft in Deutschland noch bis ins Jahr 2003.

Im Rahmen der Wirkstoffbewertung der EU nach Richtlinie 91/414/EWG wird die Aufnahme von TPT in Anhang I dieser Richtlinie zur Zeit in den zuständigen EU-Gremien diskutiert. Aufgrund unvollständiger Prüfnachweise ist nach Ansicht des Umweltbundesamtes eine umfassende Bewertung des Risikos von TPT für aquatische und terrestrische Organismen im Rahmen des EU-Wirkstoffprogramms nicht möglich. Die Auswertung der bereits vorliegenden Daten zeigt aber, dass selbst bei sachgerechter und bestimmungsgemäßer Anwendung ein unvertretbar hohes Risiko für aquatische Ökosysteme, insbesondere Fische, existiert. Das Umweltbundesamt votierte daher gegen eine Aufnahme des Wirkstoffs in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG und verzichtete deshalb auf die Nachforderung weiterer Prüfungen. Falls trotz dieser Bedenken die Prüfung für eine Aufnahme in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG fortgeführt werden sollte, würden vom Umweltbundesamt zur Klärung möglicher Struktur-Wirkungs-Analogien von TPT zu TBT längerfristige Untersuchungen zu endokrinen Wirkungen auf Schnecken gefordert werden. Wegen der hohen Ökotoxizität votierte das Umweltbundesamt gegen eine Aufnahme von TPT in den Anhang I der Richtlinie. Die abschließende Entscheidung auf EU-Ebene wird aber auch für Deutschland bindende Wirkung haben.

1.2 Mono- und Diorganische Zinnverbindungen

Die Substanzen werden nicht zum Zwecke biozider Wirkung eingesetzt. Im Vergleich zu den triorganischen Zinnverbindungen sind ökotoxische Wirkungen erst bei deutlich höheren Konzentrationen zu beobachten. Eine abgesicherte toxikologische Bewertung durch das BgVV ist derzeit noch nicht möglich. Die Mitglieder der ORTEPA haben sich 1999 freiwillig verpflichtet, im Rahmen des High Production Volume (HPV)-Programms für alle Organozinnverbindungen, die in größerem Umfang hergestellt werden, ergänzende Studien bis zum Jahr 2003 durchzuführen.

Eine Umweltbewertung dieser Substanzgruppe ist in entscheidendem Maße abhängig von den Elutionsraten aus den behandelten Kunststoffen. Hierzu laufen nach Angaben des VKE zur Zeit noch Studien zum Migrationsverhalten von Stabilisatoren aus PVC, bzw. werden noch ausgewertet. Als Zeithorizont für eine abschließende Bewertung dieser Frage wird das Ende des Jahres 2000 genannt.

1.3 Tetraorganische Zinnverbindungen

Tetraorganische Zinnverbindungen haben keine direkten Anwendungen. Sie werden ausschließlich als Ausgangsverbindungen zur Synthese anderer zinnorganischer Substanzen eingesetzt. Umwelteinträge sind deshalb möglicherweise auf unzureichende Abwasserbehandlungen der Produktionsanlagen bzw. der von weiterverarbeitenden Betrieben beschränkt.

2 Empfehlungen

Aufgrund der Ergebnisse der Anhörung am 14. März 2000, sowie weiterer schriftlicher Stellungnahmen von Industrieverbänden schlagen das Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin und das Umweltbundesamt folgendes vor :

2.1 *Triorganische Zinnverbindungen*

Substitutionsmöglichkeiten sind prinzipiell für alle bioziden Anwendungen triorganischer Zinnverbindungen in den Anwendungsbereichen Materialschutz und Pflanzenschutz vorhanden; allerdings wahrscheinlich mit der einen oder anderen Einschränkung hinsichtlich der Wirksamkeit („Performance“) der Produkte und/oder höherer Kosten für Substitute. Ein Verzicht auf den Einsatz triorganischer Zinnverbindungen für alle biozide Anwendungen ist aber möglich.

Technische, nicht-biozide Anwendungen in vollständig geschlossenen Systemen und mit kontrollierter Verwertung von Abfällen sind vom Verbot auszunehmen.

2.2 *Mono- und Diorganische Zinnverbindungen*

Es liegt noch keine abschließende toxikologische Bewertung dieser Substanzen vor. Ein möglicher Regelungsbedarf muss von den Ergebnissen der derzeit laufenden Untersuchungen abhängig gemacht werden. Termin für den Abschluss der Untersuchungen ist in 2003.

Im Bereich der Glasvergütung besteht kein Regelungsbedarf, da die organischen Zinnverbindungen quantitativ zum unbedenklichen anorganischen Zinnoxid oxidiert werden.

Hinsichtlich technischer Verunreinigungen von Kunststoffstabilisatoren und Katalysatoren ist ein Konzentrationslimit für triorganische Zinnverbindungen nach dem Stand der Technik festzulegen. Dieses könnte sich auch auf Produkte (z.B. textile Bedarfsgegenstände) beziehen. Das Thema sollte im Hinblick auf Alternativen nicht unabhängig von der Umweltbewertung anderer Kunststoffstabilisatoren (Pb- und Cd-Verbindungen) behandelt werden.

2.3 *Tetraorganische Zinnverbindungen*

Bei dieser Produktgruppe handelt es sich ausschließlich um Ausgangsverbindungen für die Synthese von Mono-, Di- und Triorganozinnverbindungen. Ein Verwendungsverbot dieser Stoffgruppe steht daher nicht zur Diskussion.