

Organozinnverbindungen in Imprägniermitteln für Lederwaren und Textilien

Stellungnahme des BgVV vom Dezember 2000

Organozinnverbindungen in Imprägniermitteln

Imprägniersprays bestehen hauptsächlich aus Treibmitteln, Lösemitteln und Imprägnierstoffen. Als imprägnierende Wirkstoffe dienen Fluorcarbonharze und/oder Silicone, Paraffine, Wachse und organische Metallverbindungen (Al-, Ti-, Zr-Alkoholate) (1). In einigen Imprägniermitteln, die vom Landesuntersuchungsamt für das Gesundheitswesen Nordbayern untersucht wurden, konnten Gehalte vor allem an Mono- und Dibutylzinn festgestellt werden. Der Höchstwert für Monobutylzinn beträgt 27,5 mg/kg und für Dibutylzinn 280 mg/kg (gemessen jeweils als Kation). Die Höhe der Dibutylzinn-Werte spricht nicht für eine Verunreinigung, sondern für einen bewussten Zusatz dieser Verbindungen zur Erfüllung einer technologischen Funktion.

Die ermittelten Werte sowie das Verhältnis von Dibutylzinn zu Mono- und Tributylzinn lassen vermuten, dass in den Sprays reaktive Siliconharze mit Dibutylzinnverbindungen als Härter enthalten sind. Die Umrechnung des höchsten gemessenen Wertes für Dibutylzinn von 280 mg Dibutylzinn/kg Lösung ohne Treibgas auf den Anteil an Silicon in einem Imprägnierspray (50% Treibgas, 5% Silicon) ergibt - bezogen auf den Siliconanteil - 0,28% Dibutylzinn (nach 1). Diese Menge liegt im Bereich der üblichen Einsatzkonzentration für Härter in Siliconharzen. Dabei liegen die Dibutylzinnverbindungen in freier Form vor. Die Vernetzung und damit die Einbindung in eine Siliconmatrix erfolgt erst auf dem zu imprägnierenden Gegenstand.

Toxikologie

Untersuchungen zur Inhalationstoxizität der ermittelten Butylzinnverbindungen liegen dem BgVV **nicht** vor. Während Monobutylzinnverbindungen toxikologisch weitgehend unauffällig sind und deshalb hier nicht betrachtet werden, wurden mit Dibutylzinnverbindungen in subakuten oder subchronischen Studien neben unspezifischen Effekten wie reduzierter Körpergewichtszunahme, Beeinflussung verschiedener biochemischer und hämatologischer Parameter, auch spezifische Effekte auf die Leber und die Gallengänge (50, 1500, 2000 ppm im Futter) sowie auf das Immunsystem (50 ppm) gesehen. Leber- und Gallengangsschäden - jedoch keine immunologischen Befunde - werden auch in der bisher zeitlich längsten Studie über 6 Monate mit Dibutylzinndichlorid-Konzentrationen im Futter von 50 - 100 ppm beschrieben (2). Des Weiteren ist zu erwähnen, dass mit einer einmaligen Dosis von 6 mg Dibutylzinndichlorid /kg KG i.v. bei Ratten eine akute interstitielle Pankreatitis erzeugt werden kann. Sie wird verursacht durch eine Nekrose der Epithelzellen des Pankreasausführungsganges. 28 Tage nach Applikation wurden zum Teil eine periductale und interstitielle Fibrose sowie Entzündungsprozesse im Pankreasparenchym festgestellt. Diese pathophysiologischen Prozesse können offenbar einen chronischen Verlauf annehmen (3,4). Noch mit 1 mg Dibutylzinndichlorid/kg i.v. (entsprechend ca. 0,8 mg Dibutylzinn/kg) sollen geringe pathologische Veränderungen beobachtet worden sein, so dass ein NOEL unter dieser Dosis liegen muss (Merkord, pers. Mitteilung).

Des Weiteren liegen Hinweise zu kanzerogenen und teratogenen Wirkungen vor. Für definitive Aussagen wären allerdings weitere Abklärungen notwendig (5).

Dibutylzinn verursacht eine deutliche Atrophie des Thymus sowie von Milz und Lymph-Knoten bei Ratten. Da offenbar alle Immunreaktionen, in denen T-Lymphozyten involviert sind, beeinträchtigt werden, ergeben sich somit eindeutig Parallelen zu den Wirkungen von Tributyl-

zinnverbindungen. Auch war die immunsuppressive Wirkung besonders nach postnataler Applikation ausgeprägt (5). Aus vergleichenden Untersuchungen zur Immuntoxizität und zur Hepatotoxizität wurde interpretiert, dass es sich beim Dibutylzinn um das mögliche Wirkprinzip von Tributylzinn handeln könnte (6,7).

Ein TDI für Dibutylzinnverbindungen ist aus den vorliegenden Untersuchungen bisher nicht abgeleitet worden. Auch die EU hat Dibutylzinnverbindungen für den Einsatz in Kunststoffen in Kontakt mit Lebensmitteln bisher nicht bewertet. Da Dibutylzinnverbindungen nach den bisher vorliegenden Untersuchungen ein ähnliches Wirkprofil und offenbar eine ähnliche immuntoxische Wirkpotenz wie Tributylzinnverbindungen aufzeigen, geht das BgVV hinsichtlich einer chronischen Aufnahme vorläufig von einem identischen TDI wie für Tributylzinnverbindungen (0.00025 mg/kg KG) aus.

Exposition

Die Imprägnierungsmittel werden typischerweise als Aerosol angewendet. Dabei ist vorhersehbar, dass ein Teil des Aerosols eingeatmet wird. Auch könnte ein Teil des Imprägnierungsmittels auf die Haut gelangen und dort resorbiert werden. Es soll hier noch einmal darauf hingewiesen werden, dass entsprechend der Bedarfsgegenständeverordnung Imprägnierungsmittel für Leder- und Textilerzeugnisse in Aerosolpackungen mit einem Hinweis so gekennzeichnet werden müssen, dass sie nur im Freien oder bei guter Belüftung angewendet werden sollen.

Für die hier vorzunehmende Abschätzung eines gesundheitlichen Risikos wird hinsichtlich der Exposition von folgenden worst case - Annahmen ausgegangen: Es wird die Anwendung in einem geschlossenen Raum mit einem Volumen von 12 m³ angenommen. Ca. 200 g Spray werden zum Imprägnieren eines Ledermantels Spray versprüht (8). Dies entspricht bei einem Gehalt von 280 mg Dibutylzinn/kg Lösung ohne Treibgas einer Menge von 28 mg Dibutylzinn, die sich im Raum verteilt. Die Sprühdauer soll 15 min betragen. Ausserdem wird eine Atemrate von 34 m³/d (Atemrate bei zeitlich begrenzter Exposition, leichte Aktivität) zugrunde gelegt (9). Bei inhalativer Aufnahme muß ferner von einer 100 %igen Bioverfügbarkeit ausgegangen werden. Daraus ergibt sich eine Aufnahmemenge von 0,83 mg Dibutylzinn/Person/15 min.

Bewertung

Die unter den angenommen ungünstigen Expositions-Bedingungen aufnehmbare Menge von 0.83 mg Dibutylzinn betrifft eine kurzfristige einmalige Exposition. Wie beschrieben sind die toxikologischen Informationen zu Dibutylzinnverbindungen sehr begrenzt. Zieht man jedoch für eine Bewertung das Tiermodell der Induktion einer akuten interstitiellen Pankreatitis heran, so ist für eine einmalige Applikation von einer Dosis ohne Wirkung unterhalb von 0.8 mg Dibutylzinn/kg KG auszugehen. Damit ergeben sich Sicherheitsabstände, die weniger als 100 betragen. Wegen der Schwere des möglichen gesundheitlichen Schadens und des unzureichenden Sicherheitsabstandes ist das BgVV der Auffassung, dass die Anwendung der hier angesprochenen Sprays - zumindest unter den oben zugrunde gelegten worst case Bedingungen - nicht als unbedenklich angesehen werden kann. Generell sollten deshalb derartige Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Erzeugnissen **nicht** eingesetzt werden, bei denen eine Exposition in dem angenommenen Umfang wahrscheinlich ist.

Wie bereits ausgeführt, sind die festgestellten Dibutylzinngehalte sehr wahrscheinlich auf die Verwendung von entsprechenden Härtern in reaktiven Siliconharzen zurückzuführen. Hinsichtlich dieser imprägnierenden vernetzenden Silicone, die wegen ihrer hydrophobierenden und oleophobierenden Eigenschaften besonders verdächtig sind, lungentoxische Wirkungen auszulösen, ist noch auf folgendes hinzuweisen: Bei einer Besprechung über Imprägniersprays am 26. November 1985 im seinerzeitigen BMJFG gab der Industrieverband Putz- und Pflegemittel (jetzt Körperpflege- und Waschmittel) an, dass die Hersteller von Imprägniersprays wegen der möglichen Inhalationstoxizität vernetzender Silicone diese Stoffe in Zukunft nicht mehr einsetzen wer-

den; an ihrer Stelle würden in den Zubereitungen Siliconöle verwendet (10). Die vorliegenden Analysenbefunde sprechen dafür, dass diese Zusage **nicht** von allen Herstellern eingehalten wird. Dieser Tatbestand sollte aus Sicht des BgVV unbedingt weiter abgeklärt werden. Die Hersteller der untersuchten Imprägniersprays, in denen für Butylzinnverbindungen Werte über 1 ppm festgestellt wurden, sollten um Auskunft und Erläuterung für diese erhöhten Gehalte gebeten werden.

In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen, dass dem BgVV im Zeitraum vom 1.8.1990 - 5.12.2000 insgesamt 4 Fallmeldungen mit gesundheitlichen Beeinträchtigungen durch Imprägniersprays mitgeteilt wurden. Die mitgeteilte Symptomatik wird nicht mit Organozinnverbindungen in Verbindung gebracht. Die Rezepturangaben der Hersteller wiesen auch keine Angaben zu Organozinnverbindungen auf. Eine genaue Abschätzung der Größe des Problems ist dem BgVV nicht möglich, weil aus anderen Zusammenhängen bekannt ist, dass mit einer erheblichen Dunkelziffer von nicht gemeldeten Fällen zu rechnen ist, wobei die Dunkelziffer weit über 90% betragen kann.

Weitere Informationen zu zinnorganischen Verbindungen in Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen im [bgvv-Pressedienst 02/2000](#)

Literatur

- 1) bga-Schriften 1/85 "Zur gesundheitlichen Gefährdung bei der Anwendung von Imprägniersprays", MMV Medizin Verlag München (1985).
- 2) Barnes J.M. and Stoner H.B., Toxic properties of some Dialkyl and Trialkyl Tin Salts. Br. J. Ind. Med. 15, 15 - 22 (1958).
- 3) Merkord J. et al., Acute Interstitial Pancreatitis in Rats Induced by Dibutyltin Dichlorid (DBTC): Pathogenesis and Natural Course of Lesions. Pancreas, 15, 392 -401 (1997).
- 4) Merkord J. et al., The Course of Pancreatic Fibrosis Induced by Dibutyltin Dichloride (DBTC). Annals New York Academy of Sciences, 231-237 (1999).
- 5) Summer K. H. et al., Ecological and toxicological aspects of mono- and disubstituted methyl-, butyl, octyl, and dodecyltin compounds. ORTEP (Organotin Environmental Programme) Association (1996).
- 6) Snoeij N.J. et al., Dibutyl and tributylcompounds induce thymus atrophy in rats due to a selective action on thymic lymphoblasts. Int. J. Immunopharmacol. 10, 891 - 899 (1988).
- 7) Ueno et al., Effect of SKF-525A on liver metabolism and hepatotoxicity of tri- and dibutyltin compounds in mice. Arch. Toxicol. 71, 513-518 (1997).
- 8) Peter W., Beschaffenheit, Anwendung und Exposition. In bga Schriften 1/85 "Zur gesundheitlichen Gefährdung bei der Anwendung von Imprägniersprays" (1985).
- 9) Standards zur Expositionsabschätzung der AGLMB (1995).
- 10) Ergebnisbericht vom 2.Dezember 1985: Besprechung über Imprägniersprays am 26.November 1985, im BMJFG mit Vertretern der betroffenen Wirtschaft, der Länder und des BGA .