

Phthalat-Belastung der Bevölkerung in Deutschland: Expositionsrelevante Quellen, Aufnahmepfade und Toxikokinetik am Beispiel von DEHP und DINP

Band I: Exposition durch Verzehr von Lebensmitteln und Anwendung von Verbraucherprodukten

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungskennzahl 3707 61 201
UBA-FB 001637/1

Phthalat-Belastung der Bevölkerung in Deutschland: Expositionsrelevante Quellen, Aufnahmepfade und Toxiko- kinetik am Beispiel von DEHP und DINP

**Band I: Exposition durch Verzehr von Lebens-
mitteln und Anwendung von Verbraucherprodukten**

von

**PD Dr. Gerhard Heinemeyer, Dr. Astrid Heiland, Christine
Sommerfeld, Andrea Springer, Dr. Sabrina Hausdörfer,
Martina Treutz, Oliver Lindtner, Dr. Thomas Rüdiger**

Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin
Fachgruppe „Expositionsschätzung und -standardisierung“

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter <http://www.uba.de/uba-info-medien/4326.html> verfügbar.
Hier finden Sie auch die weiteren drei Bände zum Forschungsprojekt sowie eine Kurzfassung auf Deutsch und Englisch.

Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen der
Herausgeber übereinstimmen.

Abschlussdatum: April 2012

ISSN 1862-4340

Herausgeber: Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
E-Mail: info@umweltbundesamt.de
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
<http://fuer-mensch-und-umwelt.de/>

Bundesinstitut für Risikobewertung
Max-Dohrn-Str. 8-10
10589 Berlin
Tel.: 030 1 8412-0
Telefax: 030 1 8412-4970
E-Mail: pressestelle@bfr.bund.de
Internet: <http://www.bfr.bund.de/>

Redaktion: Umweltbundesamt, Fachgebiet II 1.6 Expositions-
schätzung, gesundheitsbezogene Indikatoren
André Conrad, Dirk Wintermeyer

Dessau-Roßlau, Dezember 2012

Inhaltsverzeichnis Band I

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN	VII
VERZEICHNIS DER TABELLEN.....	X
ERLÄUTERUNG DER ABKÜRZUNGEN	XIII
1 EINLEITUNG	1
2 PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN	8
2.1 Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	8
2.2 Diisononylphthalat (DINP)	9
3 METHODEN ZUR SCHÄTZUNG DER EXPOSITION MIT DEHP UND DINP	11
3.1 Konzeptionelles Modell der Charakterisierung der Exposition mit DEHP und DINP	11
3.2 Quellen der Exposition.....	13
3.3 Expositionspfade.....	14
3.3.1 Oraler Expositionspfad	14
3.3.2 Dermaler Expositionspfad	15
3.3.3 Inhalative Exposition	15
3.4 Schätzung der Exposition	16
3.4.1 Deterministische Schätzungen	16
3.4.2 Probabilistische Schätzungen und Verteilungsanpassung.....	16
3.4.3 Grundsätzliches Vorgehen bei Werten unterhalb der Nachweis- und Bestimmungsgrenze	18
3.5 Ziel der Expositionsschätzung.....	19
3.6 Unsicherheitsanalyse	19
3.6.1 Variation und Unsicherheit.....	25
3.6.2 Quantitative Unsicherheitsanalyse	25
4 EXPOSITION DURCH VERZEHR VON LEBENSMITTELN	26
4.1 Expositionsszenario	26
4.1.1 Beschreibung der exponierten Population	26
4.1.2 Expositionspfad	27

4.1.3	Konzept zur Gruppierung der Lebensmittel.....	27
4.2	Expositionsmodell.....	37
4.3	Expositionsparameter	39
4.3.1	DEHP und DINP in Lebensmitteln.....	39
4.3.2	Daten zum Lebensmittelverzehr	53
4.3.3	Expositionsparameter: Körpergewicht.....	57
4.4	Schätzung der Exposition	58
4.4.1	Derterministische Schätzung	58
4.4.2	Probabilistische Schätzung und Verteilungsanpassung	59
4.4.3	Simulationen und Ergebnisdarstellung	62
5	ERGEBNISSE ZUR LEBENSMITTELEXPOSITION.....	64
5.1	Einfluss von Fettgehalt auf die DEHP-Konzentration	64
5.2	Ermittlung der DEHP-Aufnahme bei Kindern im Alter von 0,5 bis unter 5 Jahren (VELS).....	65
5.3	Aufnahmeschätzung bei Kindern im Alter von 6 bis 17 Jahren (EsKiMo).....	68
5.4	Erwachsene (NVS II).....	70
5.4.1	Deterministische Aufnahmeschätzung von DEHP durch Lebensmittelverzehr basierend auf 37 LM-Gruppen	70
5.4.2	Deterministische Aufnahmeschätzung von DEHP durch Lebensmittelverzehr basierend auf 10 LM-Gruppen	76
5.4.3	Probabilistische Expositionsschätzung	77
5.4.4	Zusammenfassende Betrachtung der 37 Lebensmittelgruppen.....	115
5.4.5	Werte unterhalb der Nachweisgrenzen	117
5.5	Schätzung der DEHP-Aufnahme, aggregierte Lebensmittelklassen.....	117
5.6	Unsicherheitsanalyse	123
5.7	Betrachtung der Variation ausgewählter Lebensmittelgruppen und Anwendung alternativer Ansätze der Schätzung (inkl. Unsicherheitsbetrachtungen).....	127
5.7.1	Exposition durch Verzehr von Milch.....	127
5.7.2	Exposition durch Verzehr von Getreideprodukten	133
5.8	DINP in Lebensmitteln	135
5.8.1	DINP in verschiedenen Konservenzubereitungen, überwiegend mit Gemüse.....	136
6	EXPOSITION DURCH ANWENDUNG UND KONTAKT MIT VERBRAUCHERPRODUKTEN	138
6.1	Einleitung	138
6.2	Identifikation von Produkten als mögliche Quelle der Exposition	139

6.3	Beschreibung möglicher Anwendung der Produkte und Identifikation der relevanten Expositionspfade.....	148
6.4	Charakterisierung der Expositionsszenarien.....	152
6.5	Direkte orale Exposition durch Mouthing	154
6.5.1	Expositionsszenario	154
6.5.2	Das Mouthing-Verhalten	155
6.5.3	Betrachtung möglicher Verbraucherprodukte für das Mouthing	161
6.5.4	Expositionsmodelle.....	165
6.5.5	Modellparameter	167
6.5.6	Schätzung der Exposition	168
6.5.7	Unsicherheitsanalyse	176
6.6	Direkte orale Exposition bei bestimmungsgemäßem Gebrauch von Beißen und Nuckeln.....	181
6.7	Direkte dermale Exposition durch div. Kunststoffprodukte	181
6.7.1	Expositionsszenario	181
6.7.2	Expositionsmodelle und verwendete Expositionsparameter.....	182
6.7.3	Schätzung der Exposition	184
6.7.4	Unsicherheitsanalyse	188
6.8	Direkte dermale Exposition durch Tragen von Textilien	190
6.8.1	Expositionsszenario	190
6.8.2	Expositionsmodelle und verwendete Expositionsparameter.....	190
6.8.3	Schätzung der Exposition	192
6.8.4	Unsicherheitsanalyse	193
6.9	Direkte dermale Exposition durch kosmetische Produkte	196
6.9.1	Migration von DEHP und DINP aus Verpackungen in kosmetische Produkte	198
6.9.2	Unsicherheitsanalyse	199
6.10	Indirekte Expositionen.....	199
6.10.1	Inhalative Exposition	200
6.10.2	Exposition durch partikelgebundenes DEHP.....	201
6.10.3	Spezialfall: Innenraum – Auto	203
6.10.4	Dermale Exposition über die Luft.....	205
6.10.5	Unsicherheitsanalyse	206
6.11	Direkte orale Exposition durch Hausstaub	206
6.11.1	Expositionsszenario	207
6.11.2	Expositionsmodell	208
6.11.3	Expositionsparameter.....	209
6.11.4	Deterministische Schätzung DEHP	213
6.11.5	Deterministische Schätzung DINP.....	214
6.11.6	Probabilistische Schätzung DEHP	215
6.11.7	Probabilistische Schätzung DINP	218

6.11.8	Unsicherheitsanalyse	220
7	AGGREGATION DER GESAMTEXPOSITION	223
7.1	Exposition durch Lebensmittel	225
7.1.1	Studiendesign und Aggregation	226
7.1.2	DEHP und DINP in besonderen charakteristischen Konservenzubereitungen	228
7.2	Exposition durch Kontakt mit Kosmetika	229
7.3	Exposition durch Mouthing-Verhalten	230
7.4	Dermale Exposition durch Verbraucherprodukte	230
7.5	Textilien.....	230
7.6	Indirekte Exposition.....	231
7.6.1	Hausstaub.....	231
7.6.2	Schwebstaub	231
7.6.3	DEHP in der gasförmigen Phase.....	231
7.7	Gesamtexposition.....	232
7.7.1	Externe Exposition.....	232
7.7.2	Interne Exposition.....	235
8	DISKUSSION	237
8.1	Ziel der erneuten Bewertung der Exposition mit DEHP (und DINP)	240
8.2	Datenlage.....	241
8.2.1	Konsequenzen der Datenlage auf die Modellierung der Exposition	242
8.2.2	Vergleich mit Ergebnissen anderer Studien	244
8.3	Unsicherheiten	246
8.3.1	Unsicherheiten durch Zielsetzung und Fragestellung (EFSA: Objectives uncertainty).....	247
8.3.2	Unsicherheit durch Szenarienbildung	247
8.3.3	Modellunsicherheit	249
8.3.4	Parameterunsicherheiten	251
8.3.5	Unsicherheit der Schätzung	251
8.4	Bewertung und Einordnung der Ergebnisse.....	252
8.5	Konsequenzen für zukünftige Studien.....	254
8.5.1	Verbesserung der Datenlage	254
9	LITERATUR	258

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Konzeptionelles Modell der Exposition mit Phthalaten	11
Abbildung 2: Vorgehen im dreidimensionalen Modell der Unsicherheitsanalyse nach WHO/IPCS	20
Abbildung 3: Positive Messergebnisse zu DEHP in amtlichen Proben mit teilweise extrem hohen Gehalten	46
Abbildung 4: Probenhäufigkeit in Prozent pro Jahr bezogen auf die Gesamtprobenzahl aus allen verwendeten Informationsquellen	49
Abbildung 5: Übersicht über die Bandbreite der Messergebnisse zu DEHP in Lebensmitteln des Datenpools zu den 34 Lebensmittelgruppen (Interquartilsabstand: grün; Maximum und Minimum: Endpunkte der vertikalen Linien; Median: horizontaler kurzer Balken)	51
Abbildung 6: Verhältnis der Anzahl der Messergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze zur Probenanzahl N für jede Lebensmittelgruppe	52
Abbildung 7: Aufschlüsselung der Gerichte der NVS II	56
Abbildung 8: Startbedingungen der Verteilungsanpassung der Verzehrs- und Gehaltsdaten von DEHP in Lebensmitteln	62
Abbildung 9: Schätzergebnis einer probabilistischen Expositionsschätzung	63
Abbildung 10: Milch und Milchprodukte (Milch, Joghurt, Sahne, Käse u. a.): Darstellung von 164 Einzelwerten aus 10 Literaturstellen aus den Jahren 1990-2005, europäische und kanadische Produkte. Die Zahlen stellen die Zehner-Logarithmen der Messwerte dar. Der Korrelationskoeffizient wurde für die logarithmierten Daten berechnet	65
Abbildung 11: Aufnahmeschätzung für DEHP über Bierkonsum. 5. Perzentil, Median, Mittelwert und 95. Perzentil aus 100 Simulationsläufen mit jeweils 500 Iterationen	83
Abbildung 12: Schätzung der Exposition mit DEHP durch Verzehr von Fischkonserven, Multiplikation der Einzelwerte der Konzentrationen mit der angepassten Verteilung des Fischkonservenverzehrs ($\text{RiskInvGauss}(0,076653;0,036051)$). Auf der X-Achse sind die jeweiligen Konzentrationen von DEHP in den individuellen Fischkonserven angegeben.....	92
Abbildung 13: Schätzung der DEHP Aufnahme auf der Basis der Einzelmesswerte in ölhaltigen Gemüsekonserven und einer angepassten Verteilung aus den Daten der Verzehrer von Gemüsekonserven ($\text{RiskPearson6}(0,97153;3,8591;0,55821)$).....	97
Abbildung 14: Aufnahmeschätzung Mayonnaise. Multiplikation der Einzel-Messwerte mit Verteilungen ($\text{RiskPearson6}(3,2546;1,9593;0,0066435)$) des Mayonnaise-Verzehrs	115

Abbildung 15: Probabilistische Schätzung der Aufnahme von DEHP durch Lebensmittelverzehr. Ergebnis von 10-mal 5.000 Iterationen	116
Abbildung 16: Zusammenstellung der Schätzungen der DEHP-Aufnahme durch Lebensmittelverzehr. Betrachtung von aggregierten Lebensmittelgruppen (Ergebnis einer Simulation mit 10.000 gleichzeitigen Iterationen aller Daten)	118
Abbildung 17: Gehalte von DEHP, als kombinierte Verteilung formuliert	129
Abbildung 18: Anpassung der Verzehrswerte „Milch“ aus der Nationalen Verzehrsstudie an eine RiskPearson 6 Verteilung mit Hilfe des „@RISK best fit“ Tools	129
Abbildung 19: Ergebnis der Schätzung der DEHP Aufnahme, ermittelt für jeden einzelnen Verzehrswert, bezogen auf das Körpergewicht und der in Abbildung 20 dargestellten Verteilung der DEHP Gehalte in Milch	131
Abbildung 20: Schätzung der Exposition mit DEHP durch Aufnahme von Milch, Ergebnis von 100-facher Simulation mit 500 Einzeliterationen, Darstellung des Medians des Ergebnisses, mit 5. und 95. Perzentil des Median	132
Abbildung 21: Schätzung der Exposition mit DEHP durch Getreideprodukte nach Szenario 2, Individuelle Verzehrswerte mit Verteilung der Gehalte über alle berücksichtigten Lebensmittelgruppen multipliziert. Aggregierte Lebensmittelgruppen wie in Kapitel 5.5 beschrieben	133
Abbildung 22: Schätzung der Exposition mit DEHP durch Getreideprodukte nach Szenario 3, Individuelle Verzehrswerte mit Verteilung der Gehalte über alle berücksichtigten Lebensmittelgruppen multipliziert. Aggregierte Lebensmittelgruppen wie in Kapitel 5.5 beschrieben	134
Abbildung 23: Exposition gegenüber DINP (in $\mu\text{g}/\text{kg KG}$) durch Verzehr von Gemüse in Gemüsekonserven, teilweise ölhaltig	137
Abbildung 24: Ein „munteres Durcheinander“ kennzeichnet die Produktbezeichnungen aus den verschiedenen Literaturquellen	142
Abbildung 25: Verschiedene Beispiele für die Kategorie „Puppe/Figur“	146
Abbildung 26: Beschreibung und Gruppierung der Produkte durch Zuordnung bestimmter Eigenschaften	147
Abbildung 27: Verknüpfung von möglichen Aktivitäten, Produktklassen, Altersgruppen und Expositionspfade	149
Abbildung 28: Bausteine des Expositionsszenarios	152
Abbildung 29: Mittlere Mouthing-Zeiten für verschiedene Objekte nach Alter gestaffelt nach Smith & Norris (2003)	156
Abbildung 30: Vergleich der Mouthing-Zeiten der drei Studien für die verschiedenen Produkt- und Altersgruppen	159
Abbildung 31: Scatterplot der Messungen von DEHP und DINP in Spielzeugerzeugnissen (Gehalte [%], Migration [$\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \text{ h})$])	163

Abbildung 32: DEHP/DINP-Konzentration in der Gruppe „alle“ Produkte, die im Mouthing-Szenario berücksichtigt wurden.....	165
Abbildung 33: Vergleich der Schätzung der Exposition mit DEHP in [$\mu\text{g/kg KG}$ und Tag] durch Mouthing-Verhalten von Kindern im Alter unter 18 und über 18 Monate nach Gleichung 9 (alleinige Verwendung der experimentell ermittelten Migrationdaten) und Gleichung 10 (ConsExpo), Mittelwerte und 95. Perzentilen	175
Abbildung 34: Jeweils ca. 100 mg Erde und Hausstaub im Vergleich.....	206
Abbildung 35: Konzeptionelles Modell für den Expositionspfad „Hausstaub“.....	207
Abbildung 36: Messergebnisse aus verschiedenen Studien zur Hausstaub-Belastung mit DEHP	210
Abbildung 37: Ergebnis der Simulation der Messwerte aus dem Kinder-Umwelt-Survey für DEHP und DINP	212
Abbildung 38: Probabilistische Schätzung der Aufnahme von DEHP über den Hausstaubpfad	216
Abbildung 39: Statistische Kenngrößen der Ergebnisse aus 100 Simulationen mit 500 Iterationen der Verteilungen von Hausstaubkonzentrationen und Aufnahmedaten für die drei angegebenen Szenarien	217
Abbildung 40: Messergebnisse von DINP in Hausstaubproben, ermittelt im Kinder-Umwelt-Survey ($n = 600$) und in bayerischen Haushalten von Fromme et al. 2004 ($n = 34$).....	218
Abbildung 41: Probabilistische Aufnahmeschätzung für DINP über Hausstaub.....	219
Abbildung 42: Statistik der Aufnahmeschätzung von DINP über Hausstaub, 100 Simulationen mit je 500 Iterationen	220
Abbildung 43: Aggregationsmodell zur Schätzung der Gesamtexposition der Bevölkerung	223
Abbildung 44: Relative Anteile verschiedenen Expositionspfade für DEHP	234
Abbildung 45: Exposition von DEHP bei verschiedenen Altersstufen und quantitative Beschreibung der Quellen (die Grafik wurde der Publikation Wormuth et al. 2006b entnommen)	238

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Format der qualitativen Unsicherheitsanalyse nach Schema WHO/IPCS.....	22
Tabelle 2: Darstellung der Alters- und Geschlechtsabschichtung innerhalb der betrachteten Population für die Schätzung der oralen Aufnahme von DEHP und DINP über die Nahrung; * N auf Basis der ungewichteten Daten	26
Tabelle 3: Kriterien für die Gruppenbildung für die DEHP-Aufnahmeschätzung über die Nahrung.....	29
Tabelle 4: Die für die DEHP-Aufnahmeschätzung vorgenommene Einteilung in 34 Lebensmittelgruppen	34
Tabelle 5: Unterteilung der Gruppe „Käse“	35
Tabelle 6: Die Lebensmittel-Gruppierungen für die Aufnahmeschätzungen für Kinder mit den Verzehrangaben nach VELS und EsKiMo gegenüber der auf Basis der NVS II-Angaben im Rahmen des Projektes gebildeten Gruppen	37
Tabelle 7: Zuordnung der projektinternen Messergebnisse zu Phthalaten in Lebensmitteln zu den Lebensmittel-Gruppierungen.....	44
Tabelle 8: In der amtlichen Überwachung auf DEHP und DINP untersuchte Lebensmittel von 2005 bis zum Jahre 2008	45
Tabelle 9: Deterministische Schätzung der Aufnahme von DEHP bei 0,5- bis 2-jährigen Kindern (n = 153). Die aus der Literatur ermittelten Konzentrationen wurden an die LM-Kategorien der VELS-Studie adaptiert.....	66
Tabelle 10: Deterministische Schätzung der Aufnahme von DEHP bei 2- bis 5-jährigen Kindern (n = 432). Die aus der Literatur ermittelten Konzentrationen wurden an die LM-Kategorien der VELS-Studie adaptiert.....	67
Tabelle 11: Ergebnisse der Aufnahmeschätzung von DEHP über 25 Lebensmittelgruppen in µg/kg KG und Tag bei 15- bis 17-jährigen Jungen	69
Tabelle 12: Ergebnisse der deterministischen Schätzung der durchschnittlichen Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Lebensmitteln für 14- bis 80-Jährige	72
Tabelle 13: Gegenüberstellung der DEHP-Aufnahme der NVS-Altersgruppen.....	72
Tabelle 14: Aufnahmeschätzung für Vegetarier.....	75
Tabelle 15: Gegenüberstellung der Aufnahmemengen von DEHP bei Jugendlichen auf Basis von EsKiMo und NVS II.....	76
Tabelle 16: Ergebnis der deterministischen Aufnahmeschätzung zu DEHP in Lebensmitteln auf der Basis von 10 Lebensmittelgruppen.....	77
Tabelle 17: Übersicht über die im folgenden Abschnitt eingesetzten Daten für die Schätzung der Aufnahme von DEHP über Verzehr von Lebensmitteln.	81

Tabelle 18: Ergebnisse der probabilistischen Aufnahmeschätzung von DEHP über den Verzehr von Lebensmitteln. Die Schätzergebnisse ergeben sich aus 100 Monte-Carlo-Simulationen mit jeweils 500 Iterationen mit zufällig ausgewähltem Startparametern.....	85
Tabelle 19: Aggregation der individuellen Schätzergebnisse der DEHP-Aufnahme durch Verzehr von Käse	101
Tabelle 21: Verteilungen von DEHP-Gehalt und Verzehr der 10 aggregierten Lebensmittelgruppen für die DEHP-Aufnahmeschätzung (G: Gehalt, V: Verzehr)	120
Tabelle 22: Ergebnisse der probabilistischen Schätzung der Aufnahme von DEHP über Verzehr von Lebensmitteln. Die Lebensmittel wurden, wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, zu 10 Lebensmittelgruppen aggregiert. Die probabilistische Schätzung wurden 100 Monte-Carlo-Simulationen mit jeweils 500 Iterationen durchgeführt.....	121
Tabelle 23: Gegenüberstellung der DEHP Aufnahme nach dem deterministischen und probabilistischen Konzept sowie zwei Aggregationsstufen der Lebensmittel	123
Tabelle 24: Qualitative Unsicherheitsanalyse (ocker: geringe; blau: mittlere; rot: hohe Unsicherheit)	125
Tabelle 25: Zusammenfassung der Ergebnisse der qualitativen Unsicherheitsanalyse nach WHO/IPCS- und EFSA-Leitfaden zur Unsicherheitsanalyse. Die (+) und (-) Angaben geben an, ob sich die Unsicherheiten eher zu Über- als zu Unterschätzung führen.....	127
Tabelle 26: Statistische Kenndaten für die mittlere Aufnahmeschätzung von DEHP in Milch; die Werte sind angegeben für die deterministische Schätzung und die probabilistische Modellierung nach Szenario 1-3	132
Tabelle 27: Statistische Kenndaten für die mittlere Aufnahmeschätzung von DEHP in Getreide und Getreideprodukten; die Werte sind angegeben für die deterministische Schätzung und die probabilistische Modellierung nach Szenario 1-3.....	134
Tabelle 28: Darstellung der positiv gemessenen Proben zu DINP in Lebensmitteln (ohne Gemüse-Konserven) Bei einigen Werten wurden die Werte der Nachweisgrenze als Messwerte angegeben und sind daher in der Tabelle mit aufgeführt	135
Tabelle 29: Auszug aus dem ADV-Kodierungskatalog zur Matrix „Spielwaren und Scherzartikel“	145
Tabelle 30: Auszug aus Datenfeldern Bereich Kinderartikel (siehe auch Anhang)	148
Tabelle 31: Identifikation des Expositionspfades aufgrund der Verknüpfung Produkttyp und Altersgruppe.....	151
Tabelle 32: Mittlere Mouthing-Zeiten in [min/d] der Studien von Juberg et al. (2001), Groot et al. (1998) und Smith & Norris (2003) zusammengefasst für die Altersgruppe der bis 18 Monate und der 18-36 Monate alten Kinder; ¹ Plastikspielzeug & Beißringe, ² „Toys for mouthing“ & „other toys“	158

Tabelle 33: Probenzahl für die verschiedenen Produktkategorien	164
Tabelle 34: Daten und Ergebnisse der deterministischen Schätzung der Exposition mit DEHP und DINP durch Mouthing bei Kindern	173
Tabelle 35: Übersicht über die qualitative Unsicherheitsanalyse der Expositionsschätzung von Kindern mit DEHP durch das Mouthing-Verhalten mit Verbraucherprodukten, insbesondere Spielzeug nach Spezifizierung (ocker: geringe; blau: mittlere; rot: hohe Unsicherheit).....	180
Tabelle 36: Parameter der probabilistischen Schätzung der dermalen Exposition	187
Tabelle 37: Ergebnisse der deterministischen Schätzung der Aufnahme von DEHP durch das Tragen von Textilien, dargestellt an drei Expositionsmodellen	193
Tabelle 38: Qualitative Unsicherheitsanalyse der dermalen Aufnahme von DEHP durch Tragen körpernaher Textilien inkl. Windeln und Bettwäsche (ocker: geringe; blau: mittlere; rot: hohe Unsicherheit).....	196
Tabelle 39: Ergebnisse von DEHP Messungen im Schwebstaub *) aus Fromme et al. 2004; **) für das Projekt wurden die Primärdaten vom Autor zur Verfügung gestellt.....	202
Tabelle 40: Statistische Angaben zu DEHP-Untersuchungen im Hausstaub in Europa	210
Tabelle 41: Empfohlene Standardaufnahmewerte für Boden nach Finley et al. (1994), nach AUH (1995)	213
Tabelle 42: Ergebnisse der deterministischen Schätzung der Aufnahme von DEHP über den Hausstaubpfad.....	214
Tabelle 43: Statistische Kenngrößen der im KUS gemessenen DINP Konzentrationen und daraus ermittelte Ergebnisse der deterministischen Schätzung der Aufnahme von DINP über den Hausstaubpfad.....	215
Tabelle 44: Annahmen für die probabilistische Schätzung der Aufnahme von DEHP über Hausstaub bei Kindern	216
Tabelle 45: Unsicherheitsanalyse für die Expositionsschätzung DEHP/DINP im Hausstaub (ocker: geringe; blau: mittlere; rot: hohe Unsicherheit)	222
Tabelle 46: Zusammenstellung der Schätzwerte der Aufnahme von DEHP über Verzehr von Lebensmitteln bei Kindern, Jugendlichen und Erwachsenen.	226
Tabelle 47: Beispielhafte Aggregation zweier Produktgruppen	228
Tabelle 48: Absolute Anteile verschiedener Expositionspfade für DEHP [$\mu\text{g}/(\text{kg KG d})$] bei Kindern, Jugendlichen und Erwachsenen.....	233
Tabelle 49: Vergleich einiger Ergebnisse der vorliegenden Studie mit anderen Studien (Schätzungen der externen und internen Exposition). Die Daten sind teilweise für Altersgruppen zusammengefasst und geben ungefähre Werte an. *) Urinausscheidung.....	244

Erläuterung der Abkürzungen

AD	Anderson-Darling
AFC	Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food
ARGUK	ARGUK-Umweltlabor GmbH
AUH	Ausschuss für Umwelthygiene
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BG	Bestimmungsgrenze
BHG HH	Behörde für Umwelt und Gesundheit der Hansestadt Hamburg
BLS	Bundeslebensmittelschlüssel
BÜP	Bundesweiter Überwachungsplan
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
CAPI	Computer Assisted Personal Interview
CSTEE	Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
DINCH	Di-isononylcyclohexanoat
DINP	Diisononylphthalat
DK-EPA	Danish Environmental Protection Agency (Dänemark)
DNEL	Derived No Effect Level
ECETOC	European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals
ECHA	European Chemicals Agency
EFSA	European Food Safety Authority
ESIS	European chemical Substances Information System
EsKiMo (Studie)	Er nährungsstudie als Ki GGs M odul
ETAD	Ecological and Toxicological Association of Dyes
EU	Europäische Union
FG	Fettgehalt
GD	Guidance Document (Leitfaden)
GPSD	General Product Safety Directive (Produktsicherheitsrichtlinie)
HoH	Head over Heels
HS	Hausstaub

INES	Integrated Exposure Assessment Survey ¹
IPCS	International Programme on Chemical Safety
JRC	European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italien
KG	Körpergewicht
KIGGS	Studie Gesundheit von Kindern und Jugendlichen in Deutschland
KUS	Kinder-Umwelt-Survey
LB	Lower Bound
LMÜ	Lebensmittelüberwachung
LOD	Nachweisgrenze (limit of detection)
LOQ	Bestimmungsgrenze (limit of quantification)
MAFF	Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (UK)
MB	Middle Bound
MRI	Max Rubner-Institut
MW	Mittelwert
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NVS	Nationale Verzehrsstudie (Deutschland)
NWG	Nachweisgrenze
PC-Eigenschaften	Physikalisch-chemische Eigenschaften
PVC	Polyvinylchlorid
RAPEX	Rapid Alert System for Non-Food Products (EU)
RAR	Risk Assessment Report
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (NL)
SCCP	Scientific Committee on Consumer Products
TDI	Tolerable Daily Intake
TRA	Targeted Risk Assessment
UA	Unsicherheitsanalyse
UB	Upper Bound
UBA	Umweltbundesamt
US-EPA	Environmental Protection Agency (USA)
VELS	Verzehrsstudie zur Ermittlung der Lebensmittelaufnahme bei Säuglingen und Kleinkindern

¹INES: Projekte zur pfadübergreifenden Erfassung und gesundheitlichen Bewertung der Exposition gegenüber endokrin aktiven und persistenten Substanzen (Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit)

VP	Verbraucherprodukt
WHO	World Health Organisation

1 Einleitung

Phthalate sind Ester der Phthalsäure, die als Weichmacher für Kunststoffe wie PVC, Nitrocellulose oder auch für Gummi verwendet werden. Sie werden industriell in großen Mengen erzeugt und sind in vielen Verbraucherprodukten enthalten. Einer der wichtigsten Vertreter der Phthalate stellt das Di(2-ethylhexyl)phthalat dar (DEHP). Die breite Verwendung dieses Stoffes hat innerhalb weniger Jahrzehnte zu einer ubiquitären Verbreitung in der Umwelt geführt. In den Jahren zwischen 1996 und 2005 betrug das Marktvolumen von Weichmachern in Europa etwa 1 Mio. Tonnen pro Jahr (Hildenbrand et al. 2006). Der wichtigste Kunststoff, in dem Phthalate eingesetzt werden, ist das Polyvinylchlorid (PVC).

Im Rahmen des Altstoffprogramms der Europäischen Union (EU RAR DEHP 2008) wurde ein Handlungsbedarf für Verbraucher formuliert, da in Tierversuchen Risiken hinsichtlich der Schädigung der Reproduktionsorgane, der Fertilität und der Nierenfunktion festgestellt wurden. Entsprechend der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (EU 2008) ist DEHP als reproduktionstoxischer Stoff der Kategorie 1B eingestuft, d. h. es bestehen hinreichend Anhaltspunkte zu der begründeten Annahme, dass die Exposition eines Menschen mit dem Stoff auch zu einer Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit (R 60) bzw. zu schädlichen Auswirkungen auf die Entwicklung der Nachkommenschaft führen kann (R 61). DEHP wird aus diesem Grunde auch als sogenannter „endocrine disruptor“ bezeichnet. Aufgrund von Effekten auf die Entwicklungs- und testikuläre Toxizität wurde von der Europäischen Lebensmittelsicherheitsbehörde (EFSA) ein TDI (Tolerable Daily Intake)-Wert für DEHP in Höhe von 0,05 mg/kg Körpergewicht und Tag (Unsicherheitsfaktor 100) abgeleitet (EFSA 2005a).

DINP wird vielfach als eine Alternative zu DEHP diskutiert (ECHA 2009) und dort, wo regulative Beschränkungen für DEHP vorliegen, wie z. B. beim Spielzeug, auch vermehrt eingesetzt. DINP wurde ebenfalls im Rahmen des Altstoffprogramms bewertet (EU RAR DINP 2003). Als Ergebnis wurde festgehalten, dass nach dem aktuellen Erkenntnisstand keine weiteren Informationen aus Studien vorgelegt und keine weiteren Maßnahmen zur Risikominderung getroffen werden müssen. Die Nichtein-

stufung des Stoffes wurde durch die später verabschiedete Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (EU 2008) weiter aufrecht erhalten.

Dennoch wurde vom CSTEE eine gegensätzliche Auffassung vertreten, die auf einer anderen Interpretation der beobachteten Effekte in den Leberzellen (spongiosis hepatis) bei Tierstudien (Ratten) beruhte (CSTEE 2001a). Dem im EU RAR für die Langzeit-Toxizität abgeleiteten NOAEL von 88 mg/kg KG und Tag stellte die CSTEE einen Wert von 15 mg/kg KG und Tag gegenüber.

Das Gremium für Lebensmittelzusatzstoffe, Aromastoffe, Verarbeitungshilfsstoffe und Materialien der EFSA, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen (AFC), stimmte überein, den NOAEL von 15 mg/kg KG und Tag für die nicht durch Peroxisomenproliferation bedingte chronische Leber- und Nierentoxizität für die Festsetzung des TDI zu verwenden. Mit einem Unsicherheitsfaktor von 100 ergibt sich damit ein TDI von 0,15 mg/kg KG und Tag (EFSA 2005b).

In dem EU-Bericht zur Datenlage und Bewertung von Alternativen für DEHP (ECHA 2009) wird für DINP ein vorläufiger oraler DNEL von 22 mg/kg KG und Tag und ein vorläufiger inhalativer DNEL von 1 mg/m³ für die allgemeine Bevölkerung abgeleitet.

Aufgrund der Diskrepanz in der toxikologischen Bewertung als auch aufgrund der großen Unsicherheit bezüglich der beobachteten Zeitdauern in den Studien, bei denen Kinder verschiedene Dinge z. B. Spielzeug in den Mund nehmen, wurde DINP durch die Richtlinie 76/769/EWG und später durch die Verordnung 1907/2006 (REACH) beschränkt (EU 2006). DINP (und ebenfalls Diisodecylphthalat und Dioctylphthalat) darf nicht als Stoff oder als ein Bestandteil einer Zubereitung „in Konzentrationen von mehr als 0,1 Massenprozent des weichmacherhaltigen Materials in Spielzeug und Babyartikeln² verwendet werden, die von Kindern in den Mund genommen werden können.“ Das Konzept „was von Kindern in den Mund genommen werden kann“ wird in einem Leitfaden (EC GD 2005) beschrieben und ist eine „Fall-zu-Fall“-Betrachtung.

² Babyartikel: „Im Sinne dieser Nummer gelten als „Babyartikel“ alle Produkte, die Kindern als Einschlaf- und Entspannungshilfen, für Hygienezwecke, zum Füttern und Nuckeln dienen.“ (REACH)

Für DEHP (und ebenfalls für Dibutylphthalat und Benzylbutylphthalat) ist das Inverkehrbringen von weichmacherhaltigen Materialien durch die Verordnung 1907/2006 (REACH) in Spielzeug und Babyartikeln von mehr als 0,1 Massenprozent grundsätzlich verboten. Es gehört weiterhin seit 2011 durch die Aufnahme in den Anhang XIV der REACH-VO zu den zulassungspflichtigen Stoffen. Derzeit wird eine umfassende Restriktion angestrebt, um auch den Import DEHP-haltiger Verbraucherprodukte zu kontrollieren.

Als mögliche Quellen der Exposition werden eine Aufnahme über Verbraucherartikel, z. B. Spielzeuge sowie die Aufnahme von DEHP durch Lebensmittelkonsum und Hausstaub diskutiert. Phthalate reichern sich im Hausstaub an, können dort nachgewiesen werden und auf diesem Wege besonders zur Exposition von Kleinkindern führen. Für Materialien und Gegenstände für den Kontakt mit Lebensmitteln sind für DEHP und weitere Phthalate einschließlich DINP mit der Richtlinie 2007/19/EG weitreichende Verwendungsbeschränkungen festgelegt worden (EU 2007).

Kosmetika werden ebenfalls in diesem Projekt in die Betrachtung mit einbezogen. Ab Dezember 2004 wurde die Verwendung von DEHP und DINP in allen Kosmetikprodukten in der EU durch die Richtlinie 2004/93/EG zur Anpassung der Anhänge II und III der Richtlinie 76/768/EWG eingeschränkt und durch die Kosmetik-Verordnung in deutsches Recht umgesetzt³ (EU 2004). Sie sind ebenfalls in der neuen Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 über kosmetische Mittel in der Liste der Stoffe, die in kosmetischen Mitteln verboten sind (Anhang II), aufgeführt (EU 2009b).

Aufgrund der zunehmenden Information über die toxischen Eigenschaften von DEHP ging der Anteil an diesem Weichmacher schon lange vor der regulatorischen Beschränkung zurück. Allerdings finden sich in den verschiedenen Systemen der Kontrolle von Lebensmitteln und Verbraucherprodukten immer wieder Hinweise auf erhebliches Vorkommen von DEHP.

³ §1 der dt. Kosmetik-Verordnung „Die in Anlage 1 aufgeführten Stoffe dürfen bei dem gewerbsmäßigen Herstellen oder Behandeln von kosmetischen Mitteln nicht verwendet werden. Zulässig ist jedoch die Verwendung dieser Stoffe als Hilfsstoffe, sofern sie aus dem kosmetischen Mittel vollständig oder soweit entfernt werden, dass sie darin nur als technisch unvermeidbare und technologisch unwirksame Reste in gesundheitlich unbedenklichen Anteilen enthalten sind.“

Entsprechend der vielfältigen Anwendung und der ubiquitären Verbreitung ist die Exposition für die gesamte Bevölkerung je nach Lebensweise und Ernährungsverhalten von (unterschiedlicher) Bedeutung. Eine Vielzahl von Untersuchungen der Exposition, insbesondere Biomonitoring-Studien, Messungen in Hausstaub, Trinkwasser und Lebensmitteln liegen in unterschiedlicher Menge und Qualität vor. Die Schätzungen der Aufnahme von Phthalaten divergieren teilweise deutlich. Viele Arbeiten bilden oft nur einen kleinen Ausschnitt aus einem Gesamtbild ab und extrapolieren Nicht-repräsentative Ergebnisse auf ein Land oder eine Bevölkerung. Nimmt man beispielsweise den Lebensmittelverzehr, so reichen punktuelle Untersuchungen bei Schülern, Kindergartenkindern etc. nicht aus, da sie nur einen kleinen Teil der Bevölkerung abdecken. Die Studie von Wormuth et al. (2006a, 2006b) verwendet eine größere Zahl Verzehrsstudien geringeren Umfangs aus verschiedenen europäischen Ländern und zeichnet damit ein, wenn auch heterogenes, Gesamtbild. Hierdurch können erhebliche Unsicherheiten entstehen, die bei Verwendung nationaler repräsentativer Daten vermieden werden könnten. Beim Eintrag durch Lebensmittel werden die Daten der neuen nationalen Verzehrsstudie und weitere aktuelle Studien herangezogen.

Entsprechend der toxischen Wirkungen von Phthalaten ist für die Betrachtung der Exposition die Daueraufnahme wichtig. Die Schwankungsbreite der Aufnahme ist in der Bevölkerung nicht bekannt. Die üblichen Schätzungen der chronischen Exposition berücksichtigen mittlere Kontaminations- und Aufnahmemengen. In einigen Fällen werden auch stark konservative Schätzungen vorgenommen, bei denen bewusst ungünstige (konservative) Annahmen („reasonable worst-case“) gemacht werden, die zu Überschätzungen führen. Häufig werden bei der Expositionsschätzung nur einzelne Produktgruppen dargestellt. Man muss allerdings auch berücksichtigen, dass viele Daten über das Vorkommen von DEHP, ebenso wie bei anderen Phthalaten, lückenhaft und damit nur begrenzt aussagekräftig sind.

Daher muss eine bevölkerungsbezogene Schätzung neben der Variabilität der Exposition auch die Unsicherheit, das Nichtwissen, mit in Rechnung stellen. Bevölkerungsbezogene Expositionsschätzungen bedienen sich der probabilistischen Technik, auch Monte-Carlo-Simulation genannt. Hierbei werden anstelle von Einzelwerten (deterministischer Ansatz) die Verteilungen der Modellparameter in den

mathematischen Expositionsmodellen eingesetzt. Diese Unsicherheiten beeinflussen in unterschiedlichem Ausmaß die Schätzungen und können zu Über- als auch zu Unterschätzungen führen. Unsicherheiten betreffen alle Aspekte der Expositionsschätzung. Die Unsicherheitsanalyse sollte daher ein fester, integraler Bestandteil der Expositionsbewertung sein (WHO/IPCS 2008).

Die Exposition mit Phthalaten, insbesondere DEHP, muss auch berücksichtigen, dass der Stoff eine kurze Halbwertszeit im menschlichen Körper hat, die deutlich unterhalb von 24 h liegt. Bei unterschiedlich hohen Aufnahmemengen kann es demnach auch zu erheblichen Schwankungen der Konzentrationen im menschlichen Körper und entsprechenden Ausscheidemengen der Metaboliten im Urin kommen. Auf diese Frage wird ausführlich eingegangen. Einige speziell charakterisierte Lebensmittel wiesen sehr hohe Konzentrationen von DEHP bzw. DINP auf und könnten so zumindest kurzzeitig zu einer erhöhten Aufnahme führen.

Die vom UBA gestellte Aufgabe des Projektes ist es, eine detaillierte Beschreibung der Exposition der deutschen Bevölkerung zu erstellen. Anlass hierzu ist neben der immer noch anhaltenden Belastung der Bevölkerung mit Phthalaten, insbesondere auch mit DEHP, die Tatsache, dass mit der Neuen Nationalen Verzehrsstudie aktuelle Daten zum Verzehr von Lebensmitteln vorliegen und dass es bislang Erklärungslücken zwischen bestehenden Expositionsschätzungen und der Rückrechnung der äußeren Exposition aus HBM-Werten gibt. Im Kinder-Umwelt-Survey wurde in einigen Fällen eine erhöhte Ausscheidung von DEHP gefunden.

Die im Projekt vorgenommenen Expositionsschätzungen wurden für DEHP und, wo möglich für DINP durchgeführt. Der Hauptfokus liegt dabei auf DEHP, das als Leitsubstanz für die Phthalat-Belastung gilt. Da inzwischen die Belastung mit dieser Substanz abgenommen hat, soll exemplarisch auch die Exposition mit DINP als Ersatzstoff untersucht und mit DEHP verglichen werden. Eine vollständige Schätzung von DINP kann allerdings aufgrund fehlender Daten zum Vorkommen in Lebensmitteln als wichtigste Quelle der Exposition nicht durchgeführt werden. Es wird daher nur an den Punkten auf DINP eingegangen, wo relevante Aussagen möglich sind. Dies trifft vor allem auf die Exposition über das in den Mundnehmen von Gegenständen und den Pfad Hausstaub speziell bei Kindern zu.

In Anbetracht der Fülle von Informationen über Phthalat-Expositionen fokussiert dieses Projekt folgende Inhalte:

- Eine möglichst komplette und transparente Beschreibung der Datengrundlagen für eine Schätzung der Exposition der deutschen Bevölkerung.
- Die Beschreibung der Quellen, die in besonderer Weise zur Aufnahme von DEHP bzw. DINP beitragen können.
- Die Schätzung der mittleren/durchschnittlichen täglichen Exposition der deutschen Bevölkerung für verschiedene Altersgruppen (Kinder, Jugendliche und Erwachsene).
- Die Durchführung der Schätzung sowohl deterministisch auf der Basis der Mediane und Mittelwerte wie auch probabilistisch. Dadurch kann auch die Variation und Unsicherheit der Schätzergebnisse dargestellt werden.
- Gesonderte Auswertung der Expositionen durch Lebensmittel für bestimmte Personengruppen aufgrund besonderer Verzehrsgewohnheiten (Vegetarier) oder aufgrund der toxikologischen Relevanz für Frauen im gebärfähigen Alter. Stellvertretend für die letztere Gruppe wurde das Verzehrsverhalten 14- bis 50-jähriger Frauen untersucht.
- Gesonderte Betrachtung von Kindern aufgrund ihres speziellen Aktivitätsmusters, Gegenstände und Finger in den Mund zu nehmen (Mouthing).
- Eine Betrachtung der Unsicherheiten der Schätzung, basierend auf dem Leitfaden der WHO, unter Verwendung von qualitativer und (sofern angebracht und möglich) quantitativer Konzepte.
- Eine Erweiterung und Bewertung der wenigen bestehenden Daten zur Toxikokinetik, um eine Aufnahmeschätzung zu erstellen, die die innere und äußere Exposition berücksichtigt.

Zur Erreichung dieser Ziele wurden folgende Projektteile durchgeführt:

- Erstellung und Charakterisierung eines Expositionsszenarios und Schätzung der externen Dosis. Dieser Teil wurde auf der Basis der folgender Informationen durchgeführt:

- Darlegung der Hintergründe und Entstehung der Exposition
- Eigenschaften von DEHP und DINP
- Beschreibung der Expositionspfade
- Vorkommen und Gehalte in Lebensmitteln, Verbraucherprodukten und Hausstaub
- Charakteristika der betrachteten Personengruppen (exposition-relevantes Verhalten und Informationen zur Anthropometrie)
- Aufnahmeraten (Verzehrsverhalten, Inhalationsraten, Resorptionscharakteristika)
- Ergänzende Analytik zum Füllen von Datenlücken und zur Erarbeitung aktueller Daten über Konzentrationen und Migration
- Durchführung einer Toxikokinetikstudie

Auf Wunsch des Auftraggebers UBA wurde im analytischen Teil auch der Weichmacher DINCH (1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester) in die Messungen in Lebensmitteln mit einbezogen.

2 Physikalisch-chemische Eigenschaften

2.1 Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), auch Bis(2-ethylhexyl)phthalat oder Dioctylphthalat (DOP)) ist ein Phthalatester des Alkohols 2-Ethylhexanol.

CAS-Nummer: 117-81-7

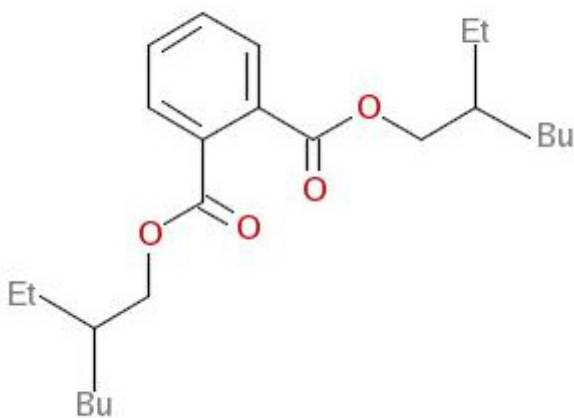
EINECS-Nummer: 204-211-0

IUPAC-Name: Bis(2-ethylhexyl)phthalat

Summenformel: $C_{24}H_{38}O_4$

Molekulargewicht: 390,6 g/mol

Strukturformel:



DEHP ist unter Normalbedingungen, d. h. bei Raumtemperatur und Standarddruck eine farblose, ölige Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von -50 °C und einem Siedepunkt von 385 °C . Mit 0.000034 Pa ($T = 20\text{ °C}$) ist der Sättigungsdampfdruck sehr gering (EU RAR DEHP 2008).

Temperaturabhängige Emissionsmessungen (Fujii et al. 2002) von verschiedenen PVC-Materialien (Kunstleder, Tapete, Vinylfußbodenbelag) zeigten, dass die beobachteten maximalen Emissionen ($14\text{ }\mu\text{g m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ (20 °C) - $1500\text{ }\mu\text{g m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ (80 °C)) primär von

der Temperatur und nicht vom verwendeten Kunststoff abhängig sind. Geringere Emissionsraten ergaben sich bei den Versuchsdurchführungen von Clausen et al. (2002, 2003), bei denen die Emission aus PVC-Fußbodenbelägen und die Absorption durch den Hausstaub untersucht wurden. Dabei ergab sich, dass bei der Emission von DEHP aus PVC-Fußböden ein Quasi-Stationäres Gleichgewicht von $1 \mu\text{g m}^{-3}$ erst nach ca. 150 Tagen erreicht wurde. Es gibt damit für das gasförmige DEHP eine natürliche Grenze. Durch die Anwesenheit von Hausstaub wird die Emission begünstigt, da das DEHP aus der Gasphase und somit aus dem Gleichgewicht feste Phase (Quelle)/Gasphase entfernt wird. Dadurch kann aus dem PVC-Fußboden die 4-fache Menge DEHP im Vergleich zum Gasphasen-Experiment freigesetzt werden. Auch der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Emission wurde von Clausen et al. (2007) untersucht. Hier ergab sich kein signifikanter Zusammenhang.

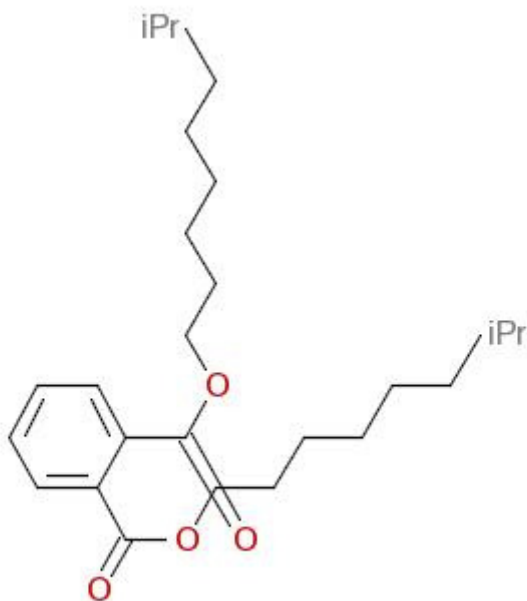
DEHP ist thermisch stabil. Kinetische Studien von Saido et al. (2001) zeigen, dass bis ca. 300 °C keine maßgeblichen Effekte beobachtet werden konnten und erst oberhalb des Siedepunktes die thermische Zersetzung eintritt.

Weitere Informationen zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften bzw. zur Einstufung und Kennzeichnung sind z. B. im IUCLID-Datenblatt (<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/IUCLID-DataSheets/117817.pdf>) oder im EU Risk Assessment Report (http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/dehpreport042.pdf) über das Chemikalieninformationssystem ESIS (<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>) verfügbar.

2.2 Diisononylphthalat (DINP)

Diisononylphthalat (DINP) ist ein Stoffgemisch aus organischen chemischen Verbindungen der Gruppe der Phthalate, die sich im Verzweigungstyp der Alkoholkette leicht unterscheiden. Unter CAS 28553-12-0 wird dabei ein Stoffgemisch mit mehr als 50 % alkylsubstituierten Isononyl- aber auch Isooctyl- und Isodecyl-Alkoholen verstanden. Bei CAS 68515-48-0 besteht der Alkoholanteil nur aus den Isomeren von Dimethylheptanol. In ihren Eigenschaften (auch toxikologisch) verhalten sich beide jedoch gleich und werden auch regulatorisch gleich behandelt. In der Literatur ist das betrachtete DINP meist nicht eindeutig identifiziert.

CAS-Nummer:	28553-12-0 68515-48-0
EINECS-Nummer:	249-079-5 271-090-9
IUPAC-Name:	Di-"isononyl" phthalate 1,2-Benzenedicarboxylic acid di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich
Summenformel:	$C_{26}H_{42}O_4$
Molekulargewicht:	420,6 g/mol (MW)
Strukturformel:	



DINP ist eine farblose Flüssigkeit mit sehr schwachem Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 50 °C, der Siedepunkt im Bereich um 400 °C. Mit 0,00006 Pa bei 20 °C ist der Sättigungsdampfdruck ähnlich niedrig wie bei DEHP.

Weitere Informationen können ebenfalls über das Chemikalieninformationssystem ESIS (<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>) abgerufen werden.

3 Methoden zur Schätzung der Exposition mit DEHP und DINP

3.1 Konzeptionelles Modell der Charakterisierung der Exposition mit DEHP und DINP

In Abbildung 1 ist die Konzeption der Bewertung der Exposition mit Phthalaten dargestellt. Betrachtet werden drei Pfade der Exposition, die sich aus verschiedenen Quellen – direkt und indirekt – ergeben. In diesem Projekt wird die Exposition des Verbrauchers betrachtet, die Exposition am Arbeitsplatz und die durch Medizinprodukte werden nicht berücksichtigt.

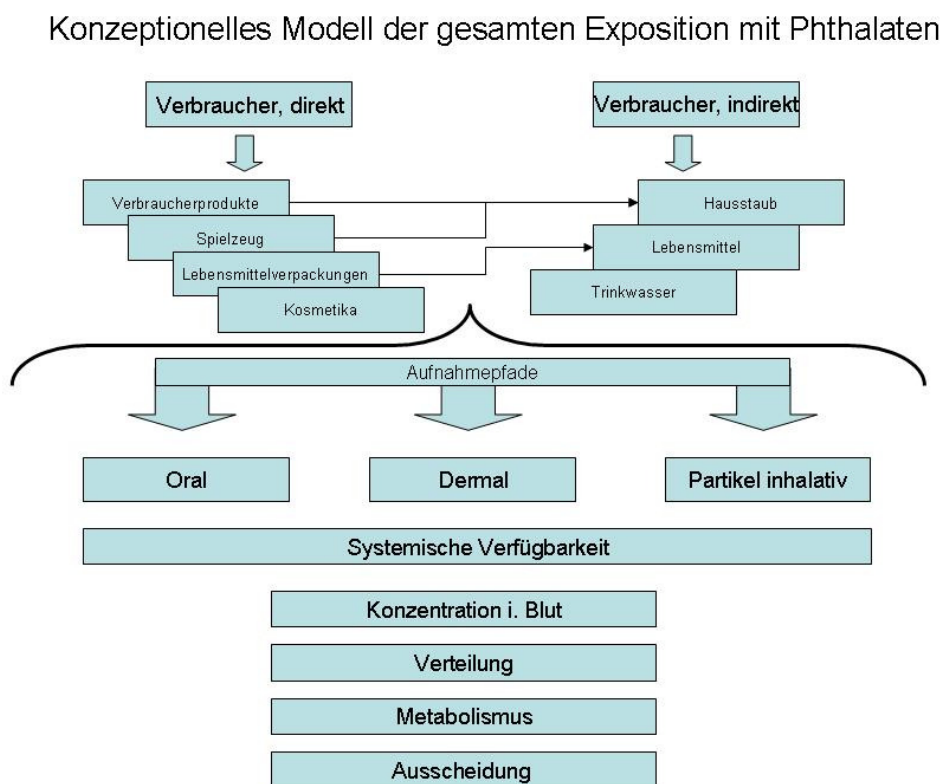


Abbildung 1: Konzeptionelles Modell der Exposition mit Phthalaten

Zur Identifizierung der Aufnahmepfade ist die Unterscheidung zwischen direkter und indirekter Exposition wichtig. Direkte Exposition ist immer dann vorhanden, wenn Verbraucher das Produkt aktiv nutzen. Direkte Quellen für den Verbraucher sind z. B. Verbraucherprodukte, hauptsächlich Erzeugnisse, mit denen Verbraucher

unmittelbaren (direkten) Kontakt haben, als auch Gebrauchsgegenstände im Haushalt, Spielzeug oder Kosmetika, aus denen Stoffe (hier Weichmacher) freigesetzt werden können. Eine indirekte Exposition ist dadurch charakterisiert, dass der Verbraucher nicht primär mit der Quelle in Kontakt kommt, sondern über ein Medium, wie z. B. Luft, Wasser, Hausstaub oder Lebensmittel. Die Exposition mit Weichmachern aus Lebensmittelverpackungen ist nach dieser Definition eine indirekte Exposition. Grundsätzlich ist aber die Frage, ob eine direkte oder indirekte Exposition vorliegt, von der Betrachtungstiefe und dem was als Quelle angesehen wird, abhängig. Es sind also Interpretationsspielräume vorhanden. Medizinprodukte werden in diesem Projekt nicht betrachtet. Sie stellen keine Verbraucherprodukte dar, sondern unterliegen einer besonderen, medizinisch zu begründenden Indikation. Dabei kommen sie nur in Ausnahmefällen über längere Zeiten zur Anwendung (z. B. Dialyse).

Die Schätzung der Exposition des Verbrauchers folgt einem festen Schema, das auf drei elementaren Bestandteilen aufbaut

- Expositionsszenario
- Expositionsmodell
- Expositionsparameter

Das **Expositionsszenario** beschreibt die Bedingungen, unter denen ein Kontakt erfolgt (Heinemeyer 2003, 2004). Die Expositionsschätzung wird mit Hilfe von Expositionsszenarien durchgeführt. Damit wird ein wesentliches Ziel dieses Projektes verfolgt, nämlich mögliche Quellen zu identifizieren und zu quantifizieren, um die Exposition bei einem möglichen Kontakt zu schätzen. Gemäß der Definition der WHO/IPCS (2004) beschreibt das Expositionsszenario die Fakten, Annahmen und Bedingungen einer bestimmten Situation, in der Expositionen vorkommen. Diese Beschreibung umfasst die Quellen der Exposition, die exponierte Bevölkerung, den Zeitrahmen, das Umfeld und das Verbraucherverhalten. Dieses Szenarienkonzept gilt auch für dieses Projekt. Es umschließt die Beschreibung von

- Exponierter Population
- Art der Quelle des Stoffes, Konzentration und Freisetzung des Stoffes
- Art des Umganges mit dem Produkt, z. B. Verzehrsgewohnheiten

- Expositionspfad
- Häufigkeit und Dauer des Kontaktes.

Das **Expositionsmodell** charakterisiert die Übertragung des Expositionsszenarios in einen mathematischen Algorithmus (Modell). Die Einzelheiten hierzu werden in den jeweiligen Kapiteln zur Lebensmittelexposition und zur Exposition durch Kontakt mit Verbraucherprodukten beschrieben.

Die **Expositionsparameter** ergeben sich aus den Modellvariablen, z. B. dem Gehalt an DEHP und DINP in den festgelegten Lebensmittelgruppen sowie deren Verzehrsmenge pro Tag für jeden Verzehrer bezogen auf das Körpergewicht.

3.2 Quellen der Exposition

Nach Abbildung 1 sind eine Vielzahl von Quellen der Exposition mit DEHP und DINP möglich. Weichmacher sind, wie noch dargestellt werden soll, in einer Vielzahl von Verbraucherprodukten enthalten und können aus diesen freigesetzt werden. Da DEHP wenig flüchtig ist, kann es nicht bzw. nur schwer über die Luft weiter verbreitet werden. Allerdings kann es sich im Hausstaub anreichern, welcher damit einen der wichtigsten Träger für die Weichmacher darstellt. Nach Wormuth (2006a, 2006b) beläuft sich die Exposition bei Kindern über diesen Pfad auf etwa 50 %. Als zweite wichtigste Quelle ist übereinstimmend in Literatur und für alle Altersgruppen die Aufnahme über Lebensmittel zu nennen, in die Weichmacher in Verarbeitungsprozessen, aus nicht den geltenden Rechtsvorschriften entsprechenden Verpackungsmaterialien sowie auch aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens gelangen können. Bei Erwachsenen nimmt dieser Pfad über 90 % der Exposition und bei Kindern bis zu 50 % ein. Der Rest der Exposition verteilt sich auf verschiedene Quellen, deren Bedeutung aber im Abnehmen ist z. B. durch die Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 (EU 2009b) über kosmetische Mittel, in der DEHP im Anhang II (Liste der Stoffe, die in kosmetischen Mitteln verboten sind) gelistet ist.

DEHP und DINP können in einer Vielzahl von Quellen (kontaminierten Produkten) vorkommen. Der direkte und indirekte Weg der Exposition wurde bereits diskutiert. In vielen Fällen reicht es nicht aus, nur die Konzentrationen zu bestimmen, sondern es sollten auch Daten zur Freisetzung (Migration) vorliegen. Für den Lebensmittelbereich

muss der Übergang von DEHP insbesondere in fetthaltige Lebensmittel aus Verpackungen berücksichtigt werden. Allerdings ist DEHP nur sehr begrenzt als Weichmacher in Lebensmittelverpackungen zugelassen, so dass dieser Quelle eine geringe Rolle beigemessen wird. Da aber DEHP in vielen Lebensmitteln gemessen werden kann, kommen andere – indirekte – Quellen der Kontamination infrage, z. B. bei der Herstellung und über die Umwelt. Für die Verbraucherprodukte ist die Zugabe aufgrund der weichmachenden Eigenschaften der beiden Phthalate von Kunststoffen gewollt.

3.3 Expositionspfade

3.3.1 Oraler Expositionspfad

Der orale Expositionspfad betrachtet die Aufnahme von Stoffen durch Kontakt mit dem Munde und dem nachfolgenden Verschlucken. Der orale Aufnahmepfad führt dazu, dass ein Stoff in den Magen-Darm-Trakt gelangt und dort im Körper aufgenommen wird. Bei den üblichen Szenarien und Modellen zur externen Expositionsschätzung wird die Frage der aufgenommenen Menge und damit systemisch verfügbaren Menge im Körper (Bioverfügbarkeit) in der Regel nicht adressiert. Man geht damit von einem Wert von 100 % aus, wobei diese Annahme meistens nicht belegt ist. In dieser Studie wird dieser Frage im toxikokinetischen Teil (Band III) nachgegangen.

Für den oralen Expositionspfad werden üblicherweise folgende Quellen betrachtet:

- Exposition über Verzehr von Lebensmitteln
- Exposition durch Aufnahme von Hygieneprodukten (Zahnpasta)
- Intendierter Kontakt von Produkten mit dem Munde (Lebensmittelbehälter, Essgeschirr, Spielzeug)
- Nicht intendierter Kontakt von Produkten mit dem Munde (Kinder, die Produkte jeglicher Art in den Mund stecken)
- Aufnahme über den sogenannten Hausstaubpfad

3.3.2 Dermaler Expositionspfad

Der dermale Expositionspfad bezieht sich auf den direkten Kontakt von Produkten mit der Haut. Die Stoffe, die in Kontakt mit der Haut kommen, können entweder direkte (lokale) Effekte auslösen oder über die Haut in den Körper aufgenommen und damit systemisch verfügbar werden. Dermale Exposition muss demnach bei allen Produkten berücksichtigt werden, die als Bestandteil von Zubereitungen oder Erzeugnissen auf die Haut aufgebracht werden oder anderweitig in Kontakt gelangen. Kontaktflächen sind dabei immer die Flächen des Körperteils, die mit dem Produkt in Berührung kommen. Die wichtigsten Quellen für die dermale Exposition mit DEHP und DINP sind daher:

- PVC-haltige Bekleidungsgegenstände
- Kosmetische Produkte
- Spielzeug
- Sonstige Verbraucherprodukte aus PVC

3.3.3 Inhalative Exposition

Die inhalative Exposition erfolgt durch das Einatmen von Luft. Die in der Luft vorhandenen Stoffe können in ihrer gasförmigen Phase oder durch Desorption von Partikeln in der Lunge lokal wirken oder durch die Alveolarschleimhaut systemisch aufgenommen werden. Die Exposition mit DEHP durch Einatmen von Luft, die DEHP enthält, setzt voraus, dass DEHP und DINP entweder in gasförmiger Form in die Luft übertreten können oder über Trägerstoffe in der Luft transportiert werden. Aufgrund des niedrigen Sättigungsdampfdrucks bei Raumtemperatur ist die inhalative Exposition über die Gasphase gering.

Eine inhalative Exposition durch Einatmen DEHP-haltiger Schwebstaubpartikel ist hingegen von vergleichsweise größerer Bedeutung, was Messungen im Schwebstaub zeigen. Dieser Aufnahmeweg wird daher für die Inhalation von Schwebstaub betrachtet.

3.4 Schätzung der Exposition

Für die Schätzung der Exposition wurden zwei Schätzkonzepte angewendet, erstens die deterministische Schätzung und zweitens die probabilistische Schätzung. Beide werden im Folgenden ausführlich dargestellt.

3.4.1 Deterministische Schätzungen

Die deterministische Schätzung verwendet Einzelwerte als Parameter für das Schätzmodell (WHO/IPCS 2005). Die Schätzung ist dabei zu jeder Zeit durch die gewählten Parameter limitiert, als Ergebnis wird ein Einzelwert präsentiert.

3.4.2 Probabilistische Schätzungen und Verteilungsanpassung

Das stochastische (probabilistische) Expositionsmodell berücksichtigt das Vorhandensein von (zufällig) vorhandenen Schwankungen (Variabilität) in den Modellparametern. Ein probabilistisches Expositionsmodell produziert Wahrscheinlichkeiten des Vorkommens der Exposition in einer Bevölkerung. Für die Durchführung einer Schätzung sind daher alle hierfür vorgesehenen Parameter als Verteilung zu charakterisieren. Ein in der Praxis brauchbares, auch für den Nicht-Statistiker geeignetes Computertool stellt das Programm @RISK dar, das als Makroprogramm von MS-EXCEL eingesetzt wird.

Probabilistische Schätzungen erlauben differenziertere Betrachtungen der Exposition in mehrerer Hinsicht. Während die deterministische Schätzung immer bei Beginn einer Entscheidung über die eingesetzten Werte bedarf, bezieht die probabilistische Schätzung sämtliche vorhandenen Messwerte mit ein und erlaubt auch bei schlechter Datenlage eine Analyse mit der Möglichkeit Unschärfen und Unsicherheiten aufzuzeigen. Bei guter oder hervorragender Datenlage sind darüber hinaus repräsentative Aussagen möglich.

Die probabilistische Schätzung erlaubt außerdem eine differenziertere Betrachtungsweise der Werte unterhalb der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, insbesondere wenn die Anzahl der Werte unterhalb der Nachweisgrenze über 50 % aller Werte liegt. Für den Bereich Null bis zur Nachweisgrenze wird eine Gleichverteilung angenommen, die mit der Verteilung der gemessenen Gehaltswerte kombiniert wird. Das Verfahren ist im Folgenden beschrieben. Damit wird die Schätzung des Medians realistischer.

Für die verteilungsbasierten Schätzungen wurde für jeden Modellparameter eine Verteilung angepasst oder definiert. Als erster Schritt wurde eine Anpassung der Verteilungen mit Hilfe des Best-Fit Tools des Computerprogramms @RISK (Version 5.5.0, Professional Edition; <http://www.palisade.com/risk/de/>) vorgenommen.

Für die Anpassungen wurden folgende Verteilungsfunktionen vorgegeben:

- BetaGeneral
- Exponential
- ExtValue
- Gamma
- InvGauss
- Logistic
- LogLogistic
- Lognormal
- Normal
- Pareto
- Pearson5
- Pearson6
- Triangular
- Uniform
- Weibull

Dieses Vorgehen wurde für die Verzehrdaten aus der NVS II und für die Messdaten von DEHP in Lebensmitteln, Hausstaub und luftgetragenen Partikeln gewählt. Dabei wurden im Falle der Messdaten, als Ausdruck der Datenlage, verschiedene Kategorien der Anpassungsgüte festgelegt: Die Güte der Anpassung wurde mit Hilfe des Abstandswertes zwischen Messdaten und angepassten Daten nach Anderson und Darling (AD) bewertet. Dieser statistische Wert ist im Rahmen des XProb-Projektes als bester statistischer Prüfparameter zur Verteilungsanpassung charakterisiert. Zusätzlich wurde zur Beurteilung der Güte der Anpassung der Anderson-Darling-Abstand verwendet. Je kleiner der Wert, umso besser ist die Anpassung. Allerdings richtet sich die Höhe des AD-Abstandes auch nach der Zahl der individuellen Proben, sodass bei hoher Probenzahl hohe Werte vorliegen, während bei geringen Probenzahlen (Gehalte) geringe Werte für den AD-Abstand erzielt werden.

1. „Gute“ Anpassung:

Eine hohe Zahl von Messdaten ergibt eine gute Anpassung (Anderson-Darling-Abstand gering im Verhältnis zu den angepassten Werten).

2. „Zufriedenstellende“ Anpassung:

Die Anpassung erfolgt bei einer ausreichenden Zahl von Messdaten (geringer AD-Abstand größer als bei anderen Anpassungen, bei einer größeren Zahl von Messwerten).

3. „Akzeptable“ Anpassung:

Auch bei einer geringen Zahl von Messdaten gibt das Programm eine (oder mehrere) Verteilungen an, die für weitere Rechnungen brauchbar sind. Diese Schätzungen sind mit der Unsicherheit verbunden, die sich aus der Datenlage heraus ergibt. Der AD-Abstand ist höher als bei anderen, ähnlichen Anpassungen.

4. Keine Anpassung möglich:

a) Aufgrund der geringen oder heterogenen Datenbasis ist keine Anpassung möglich. In diesem Falle wurden Dreiecksverteilungen, in einem Fall auch eine kumulative Verteilung definiert. Bei einer Probenanzahl < 10 wurde in jedem Falle eine Dreiecksverteilung definiert.

b) Bei größerer Probenzahl, aber zu heterogener oder nicht einordbarer Messdatenbasis wurde keine Verteilung angepasst.

Es wurden die jeweils drei besten Verteilungsanpassungen ermittelt. Da in vielen Publikationen und statistischen Berechnungen die lognormale Verteilung die am meisten genutzte darstellt, wurde diese ebenfalls (sofern nicht unter den drei Besten) ermittelt und dargestellt.

3.4.3 Grundsätzliches Vorgehen bei Werten unterhalb der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) wurden für die Angaben zum DEHP-Gehalt in Lebensmitteln sehr unterschiedlich angegeben. In vielen Fällen wurde nur die NWG, in anderen Fällen nur die BG, teilweise auch beides angegeben. Die deterministische Schätzung sieht für Werte unterhalb der NWG und/oder BG drei Alternativen vor. Zum Ersten werden alle Werte unterhalb der NWG auf Null gesetzt (Lower Bound (LB)-Konzept). Zweitens können alle Werte auf den jeweiligen Wert der

NWG gesetzt werden (Upper Bound (UB)-Konzept). Die dritte Möglichkeit besteht darin, alle Werte unterhalb der NWG auf den halben Wert der NWG zu setzen (Middle Bound (MB)-Konzept). Analog wird bei der Angabe der BG verfahren. Die drei Konzepte haben unmittelbare Auswirkungen auf die Höhe der Mittelwerte, die entweder unter- oder überschätzt werden. Daher werden die drei Werte parallel in der deskriptiven Statistik der Gehalte im Anhang angegeben. Dieses Vorgehen hat in der Regel keinen Einfluss auf den Wert der hohen Perzentilen.

3.5 Ziel der Expositionsschätzung

Das Ziel einer jeden Expositionsschätzung ist die Ermittlung einer Menge, die von der exponierten Person potenziell aufgenommen werden kann. Sie soll eine „Dosis“ beschreiben, die in der Risikocharakterisierung einer Menge gegenübergestellt wird, die die toxische Wirkung eines Stoffes beschreibt. Diese Dosis wird üblicherweise durch den NOAEL beschrieben, der die höchste Menge eines Stoffes beschreibt, bei der gerade noch keine unerwünschte (toxische) Wirkung eines Stoffes beobachtet werden kann. Der NOAEL kann direkt mit Expositionswerten verglichen werden, dient aber auch als Basis für die Ableitung von Grenzwerten. Der TDI Wert beschreibt eine Menge, die über ein Leben lang aufgenommen werden kann, ohne dass gesundheitliche Schäden befürchtet werden müssen. Bei den im Falle von DEHP betrachteten Wirkungen handelt es sich um solche chronischen Effekte. Das Ziel der Expositionsschätzung ist daher, eine Aufnahmemenge zu beschreiben, die regelmäßig und täglich aufgenommen wird. Aus diesem Grunde wird eine mittlere Aufnahme geschätzt, die sich auf der Nutzung von mittleren Werten (Mediane und Mittelwerte) aufbaut. Extremwerte werden mit betrachtet, um die Schwankungsbreite und um Unsicherheiten zu beschreiben.

3.6 Unsicherheitsanalyse

Die qualitative Unsicherheitsanalyse (UA) wurde entsprechend dem von der WHO vorgeschlagenen Schema durchgeführt (WHO/IPCS 2008). Es werden drei Charakteristika der Unsicherheit, wie im WHO-Leitfaden vorgeschlagen, bewertet. Da alle Merkmale mehr oder weniger subjektiv beeinflusst sind, ist es besonders wichtig,

Kriterien für die Ausprägungen der Unsicherheit zu formulieren. Für das Vorgehen bei der UA muss folgendes betrachtet werden:

- a. Ausprägung der Unsicherheit (Level of Uncertainty), laut WHO-Leitfaden der Grad der Unsicherheit aus der Sicht des/der Bewertenden. Diese Bewertung ergibt sich aus dem allgemeinen Bild der vorhandenen Daten.
- b. Bewertung der Wissensbasis (Appraisal of Knowledge Base). Dieses Merkmal der Unsicherheitsanalyse zielt auf Bewertung der Eignung der Daten für die Expositionsschätzung ab. Weiter unten sind dazu entsprechende Fragen formuliert.
- c. Subjektivität der Entscheidungen (Subjectivity of Choices). Dieses Merkmal charakterisiert die Unsicherheiten, die durch Entscheidungen entstehen wie z. B. die Entscheidung bestimmte Daten oder Datensätze (nicht) zu verwenden. In dieser Studie ist in nahezu allen Fällen die Entscheidung getroffen worden, die vorliegenden Daten zu verwenden. Außerdem wurde die Entscheidung getroffen, keine Daten mit unklarem statistischem Hintergrund zu verwenden (betrifft Poolproben und Angaben mittlerer, minimaler oder maximaler Gehalte). In den Tabellen im Anhang werden diese Unsicherheiten angegeben, im folgenden Text aber nicht weiter betrachtet.

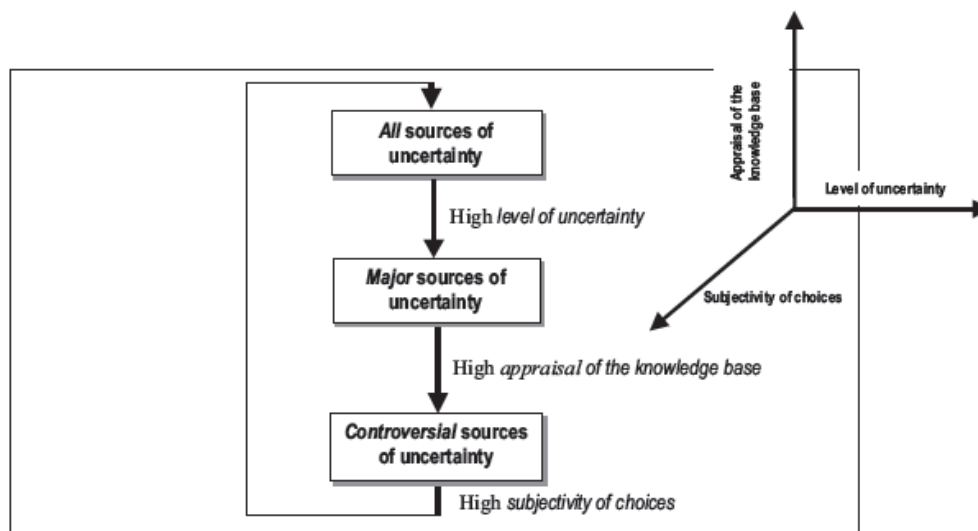


Abbildung 2: Vorgehen im dreidimensionalen Modell der Unsicherheitsanalyse nach WHO/IPCS

Zur Beurteilung der Unsicherheiten empfiehlt der Leitfaden der WHO (WHO/IPCS 2008) folgende Fragen zu stellen:

- Welche Kriterien sind relevant, um die Qualität der Beantwortung der Fragen für die Bewertung einzuschätzen?
- Welches Wissen und welche Methoden werden benötigt?
- Welche wichtigsten Engpässe liegen aufgrund bestehender Kontroversen und Schwächen der Datenbasis vor?
- Welche Auswirkung haben diese Schwächen auf die Qualität des Ergebnisses?
- Welche Maßnahmen können ergriffen werden, um die Unsicherheiten zu beseitigen? (Dieses Kriterium wird hier nicht berücksichtigt, da die Frage nach Beseitigung der Unsicherheit nicht gestellt wird bzw. immer in der Erstellung von Messdaten besteht.)

Für die semiquantitativen UA wird im Leitfaden das in Abbildung 2 dargestellte Vorgehen empfohlen. Die Unsicherheiten werden dabei in drei Ausprägungen angegeben:

- | | |
|--------------------------------------|-----------------------|
| a. Ausprägung: | gering , mittel, hoch |
| b. Bewertung der Wissensbasis: | hoch, mittel, gering |
| c. Subjektivität der Entscheidungen: | gering, mittel, hoch. |

Die Beschreibung der Unsicherheit erfolgt im Bericht mit Hilfe der Tabelle 1 als Anpassung an das vom WHO/IPCS vorgeschlagene Schema. Die Beurteilung der Gesamtunsicherheit wird dabei immer stark von der Ausprägung der Unsicherheiten einzelner Elemente im Szenario, Modell oder den Parametern beeinflusst. Als zusätzliches Kriterium wird die Sensitivität betrachtet. Diese zeigt, wie das Gesamtergebnis von den einzelnen Anteilen der jeweiligen Lebensmittel beeinflusst wird. So kann ein sehr unsicherer Parameter ohne Einfluss sein, wenn z. B. das betreffende Lebensmittel nur einen geringen Anteil an der Gesamtaufnahme hat. Hohe Sensitivitäten können auch bei geringer Unsicherheit vorkommen. Für die Bewertung der Unsicherheiten der Messwerte der individuellen Lebensmittel sind grundsätzlich dieselben Kriterien angewendet worden, mit z. T. unterschiedlicher Ausprägung.

Quellen der Unsicherheit			Charakterisierung der Unsicherheit		
			Ausprägung	Bewertung der Wissensbasis	Subjektivität der Entscheidungen
Expositionsszenario	Stoff	DEHP/DINP			
	Quelle	LM/VP-Gruppe			
	Exponierte Person/Gruppe	Deutsche Bevölkerung Erwachsene, Kinder, ...			
		z. B. Körpergewicht			
	Expositionspfad	Oral, dermal, inhalativ			
	LM/VP Charakterisierung	Aggregationsgrad			
		z. B. Verarbeitung der LM			
Expositionsmodell	Konzept	Expositionsevent			
		Deterministisch/probabilistisch			
		Weitere Annahmen z. B. "middle bound" Konzept			
		Algorithmus			
	Korrelationen	Körpergewicht/Verzehr			
		Gehalt/Migration			
Expositionsparameter	Aufnahmemenge	Heterogenität der Stichprobe			
	Körpergewicht				
	Gehalt im LM/VP	Heterogenität (Messwerte)			
		Probenanzahl			
		Verpackung/Herstellung			
		Jahr der Messung			
		Deskriptive Statistik			
		Verteilungsanpassung			
		Repräsentativität der Stichprobe (z. B Herkunft, Einheitlichkeit)			
		Ziel und Zweck der Expositions-/ Risikobewertung			
		Analytik			
		andere Daten vorhanden			
	Tägliche Aufnahme von DEHP/DINP				
	Unsicherheitsanalyse Bemerkungen				
	Sensitivität (Einfluss des Parameters auf das Gesamtschätzergebnis)				

Tabelle 1: Format der qualitativen Unsicherheitsanalyse nach Schema WHO/IPCS

Folgende Fragen müssen beispielsweise für die UA zur Phthalat-Exposition durch Verzehr von Lebensmitteln beantwortet werden, um die Elemente der Unsicherheiten beschreiben zu können, die in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Expositionsszenario

Stoff:	Ist der zur Bewertung anstehende Stoff ausreichend und genau definiert?
Quelle:	Entspricht die Beschreibung der Quellen den in die Gruppe einbezogenen LM? Ist die Zuordnung der LM in den verschiedenen Studienprotokollen vergleichbar?
Exponierte Person/Gruppe:	Wie ist die Zielgruppe der Expositionsschätzung dargestellt? Können Bedingungen für die Repräsentativität der verwendeten Daten abgeleitet werden?
Körpergewichte:	Sind die Körpergewichte gültig für die Bevölkerungsgruppe? Liegen Unsicherheiten durch Korrelationen vor?
Expositionspfad:	Ist der Expositionspfad eindeutig charakterisiert?
LM-Charakterisierung:	Sind die LM eindeutig beschrieben, können Unsicherheiten durch Aggregation entstehen?
Verarbeitung der LM:	Sind die Informationen über Verarbeitung und Verpackung der LM ausreichend, um berücksichtigt werden zu können?

Expositionsmodell

Konzept der deterministischen Schätzung:	Welche Konsequenzen hat das Konzept der Nutzung von mittleren Werten in Kombination mit einem hohen Anteil von Werten unterhalb der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze auf das Endergebnis? Wie groß ist das Ausmaß der Über- oder Unterschätzung?
Konzept der probabilistischen Schätzung:	Welche Folgen hat die Anwendung von Verteilungen bei schlechter Datenlage?
Formel:	Ist die angewendete Formel im Allgemeinen akzeptiert?
Korrelationen:	Liegen Unsicherheiten durch Korrelationen von Körpergewicht und Verzehr vor? Gibt es Unsicherheiten durch Korrelation von Gehalten und Verzehr?

Expositionsparameter

Menge Verzehr:	Ist die Stichprobe repräsentativ für die deutsche Bevölkerung?
Körpergewichte:	Gibt es Korrelationen zwischen Gewicht und Verzehr?
DEHP-Gehalte:	Sind die Quellen eindeutig oder handelt es sich um heterogene Lebensmittel?
Heterogenität der Proben:	Welche Hinweise gibt es bezüglich der unterschiedlichen Herkunft der Proben in Kombination mit weiteren, nicht beurteilbaren Unsicherheiten, z. B. bei • Stark unterschiedlichen Messwerten aus derselben Studie • Berücksichtigung mehrerer Studien, die bei der Betrachtung der Exposition einbezogen wurden • Nicht-Berücksichtigung geographischer und saisonaler Aspekte.
Stichprobenzahl:	Wie unsicher werden die Messergebnisse bei kleiner Probenzahl eingeschätzt? Welche ergänzenden Daten können präsentiert werden, die die Annahmen bekräftigen? Kann eine mittlere Exposition geschätzt werden? Kann ein 95. Perzentil geschätzt werden? Ist die Probenzahl „akzeptabel“? Dies könnte z. B. bei Vorliegen einer homogenen Datenbasis (dieselbe Studie, transparent beschriebene Auswahl der Proben etc.) bejaht werden. Bei entsprechender Betrachtung wäre die „Subjectivity of Choices“ als „hoch“ zu bewerten.
Verpackung, Herstellung:	Sind belastbare Daten vorhanden? Lassen die Daten Rückschlüsse auf die Plausibilität der Messungen zu?
Jahr der Messung:	Wann wurden die Proben gemessen? Werte älteren Datums werden im Allgemeinen als unsicher angesehen.
Deskriptive Statistik Verhältnis Median/Mittelwert:	Wie unsicher ist die Darstellung der statistischen Kenngrößen? Wie ist das Ausmaß der Breite der Schätzung? Wie liegen Median und Mittelwert zueinander?
Verteilungsanpassung	Wie zufriedenstellend ist das Ergebnis der Verteilungsanpassung?
Repräsentativität der Stichprobe:	Wie repräsentativ sind die Daten?
Ziel und Zweck der Untersuchung:	Wurde die Studie, aus denen die Daten entnommen wurden, mit dem Ziel der Risiko- bzw. Expositionsschätzung durchgeführt?
Analytik:	Wann wurde die Studie durchgeführt? Werte vor 2000 werden als stärker unsicher eingeschätzt als nach 2000 gemessene.

3.6.1 Variation und Unsicherheit

Es ist formal möglich, Varianzen als Maß der natürlichen Bandbreite eines Merkmals (Variation) zu berechnen. Aufgrund der teilweise schlechten Datenlage können Variation und Unsicherheit (ergibt Variabilität) nicht getrennt werden und müssen daher bei den Schätzergebnissen z. B. der verschiedenen Lebensmittel gemeinsam betrachtet werden. Als möglicher Parameter für die Variabilität kann der Abstand von 5. und 95. Perzentil bei ausreichender Anzahl von Simulationen (hier wurden 100 Simulationen durchgeführt) herangezogen werden.

Darüber hinaus muss festgestellt werden, dass das dritte Element der Unsicherheitsanalyse, die Subjektivität der Entscheidungen, im Prinzip immer demselben Schema folgt. Die vorliegenden Daten wurden aus bereits beschriebenen Gründen in allen Fällen für die Analyse herangezogen. Diese Entscheidung führt zu mehr oder weniger großen Unsicherheiten. Allerdings wird das Gesamtergebnis der Unsicherheitsbetrachtung davon nur unwesentlich beeinflusst, da in den meisten Fällen die Datenbasis ausschlaggebend ist. Aus diesem Grunde wird die Unsicherheit aufgrund der Subjektivität der Entscheidung für die Verwendung der Daten nicht weiter bewertet aber im Gesamtergebnis mit einbezogen.

3.6.2 Quantitative Unsicherheitsanalyse

Aufgrund der in aller Regel unzufriedenstellenden Datenlage wurde eine vollständige quantitative Unsicherheitsanalyse nicht durchgeführt. An zwei Beispielen (Kapitel 5.7) soll allerdings eine zweidimensionale Analyse zeigen, dass die Ergebnisse der einfachen probabilistischen Schätzung (= Multiplikation der abgeleiteten Verteilungen) ausreichend sind, um die Exposition mit DEHP beschreiben zu können. Die in den Ergebnissen der probabilistischen Schätzungen angegebenen 5. und 95. Perzentilen der individuellen Schätzparameter, die auf Basis von 100 Simulationen ermittelt wurden, geben den 90 Prozent-Vertrauensbereich wieder und liefern damit einen quantitativen Schätzer der Unsicherheit.

4 Exposition durch Verzehr von Lebensmitteln

4.1 Expositionsszenario

4.1.1 Beschreibung der exponierten Population

Für die Schätzung der oralen Aufnahme über den Verzehr von Lebensmitteln wurden Daten unterschiedlicher Verzehrsstudien herangezogen, wodurch sich z. T. unterschiedliche Altersgruppierungen ergeben. Folgende Altersgruppen wurden, in Anlehnung an die in den Verzehrsstudien verwendeten Altersgruppen, gebildet (Tabelle 2):

Studie/ Population	Alter [Jahre]	Probandenzahl		Referenz
		Männlich	Weiblich	
VELS	0,5-2	N = 313		Banasiak et al. 2005
	2-5	N = 432		
EsKiMo	6	N = 106	N = 102	Mensink et al. 2007b
	7-9	N = 321	N = 308	
	10-11	N = 199	N = 198	
	12	N = 114	N = 103	
	13-14	N = 214	N = 230	
	15-17	N = 294	N = 317	
NVS II*	14-18	N = 712	N = 700	MRI 2009
	19-24	N = 510	N = 510	
	25-34	N = 690	N = 972	
	35-50	N = 2079	N = 2694	
	51-64	N = 1633	N = 1840	
	65-80	N = 1469	N = 1562	
	Gesamt	N = 7093	N = 8278	
NVS II-Vegetarier	14-80	N = 252		

Tabelle 2: Darstellung der Alters- und Geschlechtsabschichtung innerhalb der betrachteten Population für die Schätzung der oralen Aufnahme von DEHP und DINP über die Nahrung; * N auf Basis der ungewichteten Daten

Die Altersangaben in der Analyse der Exposition über Haushaltsprodukte sind den Daten der jeweils verwendeten Studien angepasst und werden im entsprechenden Abschnitt angegeben.

4.1.2 Expositionspfad

Im Falle der Exposition durch Verzehr von Lebensmitteln sind die Lebensmittel zu charakterisieren und ihr Verzehr quantitativ zu beschreiben. Der Expositionspfad ist daher ausschließlich der orale. Dazu werden Daten zu den Konzentrationen in Lebensmittel und zum Verzehr der entsprechenden Lebensmittel benötigt. Die Daten zu Konzentrationen in Lebensmitteln sind hier durch eine umfangreiche Literaturrecherche ermittelt worden, die alle verfügbare Literatur umfasst, einschließlich der deutschen nationalen Monitoring- und Überwachungsprogramme. Bestehende Datenlücken wurden durch projektinterne Analysen (siehe Band II) gefüllt. Die Daten zum Lebensmittelverzehr stammen aus drei repräsentativen Studien, die in den Jahren zwischen 2001 und 2006 bundesweit durchgeführt wurden.

4.1.3 Konzept zur Gruppierung der Lebensmittel

Die Schätzung der Aufnahme von DEHP über Lebensmittel wurde über zuvor gebildete Lebensmittelgruppen vorgenommen. Es liegen über die neue nationale Verzehrsstudie NVS II umfangreiche Informationen zu verzehrten Einzellebensmitteln vor. Hingegen gibt es vergleichsweise nur wenige Angaben zum Vorkommen von DEHP und DINP in Lebensmitteln, welche somit limitierend auf die Detailliertheit der Expositionsschätzung zur Aufnahme aus der Nahrung einwirken. Die LM-Gruppen mussten daher teilweise sehr breit angelegt werden.

Zur Gruppierung der Lebensmittel wurden daher keine der recherchierten Daten ausgeschlossen, sondern für die Gesamtabeschätzung alle zur Verfügung stehenden Angaben zu DEHP in Lebensmitteln seit 1990 berücksichtigt und unter Einbezug des Verzehrs zu Gruppen von ähnlichen Einzellebensmitteln zusammengefasst. Damit wird je nach Herkunft der Angaben zum DEHP-Gehalt in Lebensmitteln gegebenenfalls eine Überschätzung in Kauf genommen. Eine weitere Dateneinschränkung mit Hilfe von Qualitätskriterien kann dann später sinnvollerweise für diejenigen Lebensmittelgruppierungen vorgenommen werden, die an der Aufnahme von DEHP einen wesentlichen Anteil haben. Die Beschreibung der Verzehrs- und Gehaltsangaben in Lebensmitteln erfolgt im Kapitel 4.3. Aus der NVS II wurden ausschließlich die mit der Erhebungsmethode Dietary History gewonnenen Informationen genutzt.

Die Lebensmittel wurden in 34 bzw. 37 Gruppen (Tabelle 4 und Tabelle 5) eingeteilt, die wiederum in zehn Obergruppen zusammengefasst wurden. Für beide Aggregationsstufen wurde eine Aufnahmeschätzung vorgenommen, um darzustellen, welchen Effekt die Aggregation auf das Schätzergebnis hat. Die Bildung der Gruppen wird nachfolgend beschrieben.

Die Expositionsschätzungen wurden für Erwachsene und Kinder durchgeführt, allerdings auf der Basis unterschiedlicher Verzehrerhebungen, die aus verschiedenen Jahren stammen und bei denen unterschiedliche Befragungsmethoden zum Einsatz kamen. Die hier im Zusammenhang mit der NVS II entwickelten Lebensmittelgruppen (Kapitel 4.1.3.1) waren mit den bei der Auswertung der Befragungen für Kinder (VELS, EsKiMo) gebildeten Lebensmittelgruppen (Kapitel 4.1.3.2) nur teilweise kompatibel. Dadurch sind die Ergebnisse nur bedingt vergleichbar.

4.1.3.1 Vorgehensweise für die Aufnahmeschätzung Erwachsene

Für die Gruppierung wurden die Angaben zum DEHP-Gehalt den ausführlichen Einzelangaben zum Verzehr der NVS II gegenübergestellt und passend zusammengeführt. Für dieses „matching“ wurde das Klassifizierungssystem für Lebensmittel der NVS II genutzt, welches der Nährwertdatenbank „Bundeslebensmittelschlüssel (BLS)“ (Hartmann et al. 2005) entstammt. Die Lebensmittel aus den recherchierten Angaben zum DEHP-Gehalt waren zuvor den in der NVS II verwendeten Kodierungen der Lebensmittel zugeordnet worden. Zum größten Teil waren hierbei die ersten beiden Stellen des Schlüssel-systems ausreichend.

Es wurde darauf geachtet, dass in jeder Lebensmittelgruppe Lebensmittel mit hohem Verzehr durch Angaben zum DEHP-Gehalt repräsentiert waren. Eine Lebensmittelgruppe sollte jeweils möglichst gleichartige Lebensmittel beinhalten und möglichst vielen Proben mit DEHP-Gehaltsangaben zugeordnet sein. Die Gleichartigkeit bezieht sich hauptsächlich auf die chemische Zusammensetzung, die Oberfläche und den Verarbeitungsgrad der Lebensmittel.

Für die Bildung der Gruppen wurden insgesamt die in Tabelle 3 vermerkten Kriterien herangezogen. Es erfolgte in der Regel eine klassische Unterscheidung nach tierischer und pflanzlicher Herkunft (siehe Tabelle 3, Punkt 1), verschiedene Tier- und Pflanzen-

arten wurden hingegen nicht berücksichtigt (z. B. beim Fleisch oder bei Pflanzenölen). Bei den Fischen wurde nicht nach Herkunft (Süßwasser, Salzwasser) unterschieden. Diese Unterscheidungen sind für die Betrachtung der Weichmacheraufnahme vermutlich auch nicht wesentlich bzw. nicht belegt. Entscheidend waren letztendlich die Beschränkungen in den Angaben zum DEHP-Gehalt.

	Kriterium	Beispiele
1	Konventionelles Klassifizieren (z. B. gemäß der Kodierung des Bundeslebensmittelschlüssel (BLS))	Brot, Feinbackwaren, Teigwaren, sonstige Getreideprodukte (nach BLS Gruppen B, C, D, E)
		Butter, Margarine
2	Chemische und physikalische Eigenschaften der Lebensmittel	emulgierte Fette, nicht emulgierte Fette
		weitere Unterteilung Käse in Käsegruppen (Wassergehalt)
		Joghurt, Rahm (Fettgehalt)
3	Größe der Oberfläche	Mehl, Getreidekörner
4	Verarbeitungsgrad der Lebensmittel; angewandte Prozesse	Milch, getrocknete Milch
		Obst/Obstprodukte, Konfitüren
5	DEHP-Gehalt	Joghurt, Rahm (Tendenz zu höheren DEHP-Gehalten in fettreicheren Produkten)
6	Verpackung	Wasser, Mineralwasser

Tabelle 3: Kriterien für die Gruppenbildung für die DEHP-Aufnahmeschätzung über die Nahrung

Bei der Gruppenbildung wurde davon ausgegangen, dass DEHP mit größerer Wahrscheinlichkeit in stärker verarbeiteten Produkten vorkommt, da hier die Möglichkeiten des Kontaktes mit entsprechenden DEHP-haltigen Materialien im Laufe der Lebensmittelherstellung ansteigen. DEHP wird vermutlich über mehrere Produktionsstufen hinweg angereichert. Es lagert sich außerdem schnell an Oberflächen an. Dagegen repräsentieren DEHP-Gehalte in frischen Lebensmitteln eher den Eintragspfad über die Umwelt. Des Weiteren ist DEHP fettlöslich, so dass Lebensmittel potenziell umso höhere DEHP-Gehalte haben, je höher der Fettgehalt des Lebensmittels ist (in Abhängigkeit natürlich von der Kontaktzeit zu DEHP-haltigen Kunststoffmaterialien im Herstellungsprozess). Siehe dazu auch eine Darstellung des Zusammenhangs zwischen Fettgehalt und gefundenen DEHP-Gehalten in Milchprodukten im Kapitel 5.1.

Eine Hilfestellung für die chemische Kategorisierung leistete das Klassifikationssystem auf der Basis der vier grundlegenden Gruppen wässrige, saure, alkoholische und fett-

haltige Lebensmittel bzw. Kombinationen davon, nach der Richtlinie 85/572/EWG „Liste der Simulanzlösemittel“ (BVL 2008b).

Repräsentative Angaben zu Fertigprodukten sind der NVS II (Dietary History-Methode) nicht zu entnehmen. Eine entsprechende Unterscheidung in lose und verpackte Lebensmittel konnte daher nicht vorgenommen werden. Für viele in der NVS II vorhandene Informationen zum Verarbeitungsgrad fehlten entsprechende Informationen zum DEHP-Gehalt, so dass teilweise nur sehr grobe Gruppen gebildet werden konnten, innerhalb derer keine Unterscheidungen nach dem Verarbeitungsgrad vorgenommen werden konnten, z. B. in den Gruppen Obst, Gemüse.

Die für die NVS II-Dietary History verwendete Klassifizierung der Lebensmittel des BLS ist im Anhang dieses Berichtes angegeben (erste und zweite Stelle des BLS Kodiersystems ohne die Gruppierungen für Gerichte). Im Laufe der Verzehrerhebung NVS II sind außerdem neue Kodierungen dem BLS hinzugefügt worden (Z-Kodes). Diese wurden auf die passenden Gruppierungen verteilt.

In fast allen Gruppen sind Lebensmittel, die als Zutaten in Gerichten Verwendung finden, mit eingeschlossen. Fruchtsäfte und Nektare fallen wegen des ähnlich hohen Verzehrs den nicht-alkoholischen Getränken zu, obwohl sie eigentlich verarbeitetes Obst darstellen. Trockenmilchprodukte werden in einem so geringen Ausmaß verzehrt, dass sie der Gruppe Milch zugeschlagen wurden. Gehaltsangaben zu fetthaltigen Fischkonserven und zu (eher fetthaltigen) Gemüsekonserven aus der amtlichen Überwachung wurden für die Kategorisierung und damit für die Gesamtschätzung nicht berücksichtigt, sondern getrennt betrachtet.

Die Aufnahmeschätzungen für Erwachsene im Alter von 14 bis 80 Jahren beziehen sich auf die in Tabelle 4 angewandte Nummerierung der Gruppen. Die Gruppierungen werden meist alphabetisch sortiert verwendet und beinhalten außerdem die weiter unten beschriebene Unterteilung von Käse in Käseuntergruppen (Tabelle 5).

Obergruppe Projekt		LM-Gruppe Projekt		Zuordnung zu den Verzehrs- / Gehaltsdaten		
				Verzehr (NVS II)		DEHP-Gehalt
				BLS-Gruppen	Erläuterung	
1	Eier	1	Eier	E1 komplett	Eier, frisch & gegart	Eier (ohne Angabe Verarbeitung)
2	Fisch- & Fisch- erzeugnisse	2	Fisch	T0-T7 ohne Konserven	inkl. Weich- & Schalentiere, div. Verarbeitungsgrade: frisch, geräuchert, gegart, gesalzen, tiefgefroren; ohne Konserven	frischer Fisch, Fisch, tiefgefroren
		3	Fisch- erzeugnisse	Konserven/ Erzeugnisse aus: T0-T2, T4, T7-T9, Z	Konserven, inkl. Weich- und Schalentiere, ohne Fisch in Öl	Fischkonserven (tw. ohne Angabe der Marinade), Kaviar Konserve
3	Fleisch- & Fleisch- erzeugnisse	4	Fleisch	U0, U1-U8 komplett V0-V6 komplett Z	Alle Tierarten ohne Gehacktes; Innereien, diverse Verarbeitungsgrade: gegart und frisch, getrocknet, geräuchert, gesalzen,	Fleisch frisch oder gefroren, versch. Tierarten und Fleischstücke
		5	Hackfleisch	Gehacktes aus U0		v. a. Schweinehackfleisch
		6	Fleisch- erzeug- nisse	U9, V8-V9, W0-W6, W8-W9, alle komplett	Wurst, Speck, Schinken	Wurst, Schinken
4	Milch & Milchpro- dukte	7	Milch (inkl. Trocken- milch- produkte)	M0, M11, M18 komplett, Z	Vollmilch, teil- und vollständig entrahmte Milch, Kondensmilch, Trockenmilchprodukte	Milch div. Fettstufen und Behandlung, Kakaomilch
		8	Käse	M0 M3-M7 komplett, M8 Z	1. Hartkäse 2. Schnittkäse 3. halbfester Schnittkäse, Sauermilchkäse 4. Weichkäse, Schmelz-/Kochkäse, Frischkäse inkl. Frischkäseerzeugnissen, Molken-/Salzlakenkäse	1. div. Sorten Hartkäse 2. Gouda, Edamer 3. Brie, Blauschimmelkäse 4. Mozzarella, Frischkäse, Schmelzkäse
		9	Fer- mentierte Milch	M12-M16 & M2 alle komplett Z	Joghurt, Buttermilch & ähnliche Erzeugnisse	Joghurt, Buttermilch, Molke, Sauermilch

Obergruppe Projekt		LM-Gruppe Projekt		Zuordnung zu den Verzehrs- / Gehaltsdaten		
				Verzehr (NVS II)		DEHP-Gehalt
				BLS-Gruppen	Erläuterung	
		10	Rahm und saurer Rahm	M17 komplett	Sahne, Kaffeesahne, saure Sahne, Schmand	Sahne, versch. Fettstufen
5	Fette & Öle	11	Butter	Q6 komplett	Butter, Butterschmalz, Butter halbfett, Butter mit Zusätzen	Butter, tlw. gesalzen, Butter mit Zusätzen
		12	Margarine	Q4 vollständig, Z	Margarine, Margarine halbfett	Margarine, Margarine halbfett
		13	Nicht emulgierte Fette & Öle	Q0-Q3, Q5, Q7-Q9, alle komplett	pflanzl./tier. Öle & Fette, Bratfette, gehärtete Fette	Speiseöle, Schmalz
6	Nicht-alkoholische Getränke	14	Trinkwasser	N1	Trinkwasser, Wasser	Trinkwasser/Leitungswasser, auch karbonisiert
		15	Mineralwasser	N1	Natürliches Mineralwasser, Quellwasser	Wasser in Flaschen, Mineralwasser
		16	Kaffee, Tee	N4-N7 komplett, Z	trinkfertig; inkl. Kaffeesurrogat, löslicher Kaffee/ Tee	trinkfertig und ohne Angabe Zustand, eine Kaffee-/ Tee-Poolprobe
		17	Erfrischungsgetränke	N0-N3, P1, AP	Fruchtsaftgetränke, Schorle, Limonaden, Brausen, Colagetränke, alkoholfreie Getränke, Sportlergetränke	Cola, Erfrischungsgetränke, Schorle
		18	Säfte, Nektare (Obst, Gemüse)	Säfte & Nektare aus F, G, Z	Fruchtsäfte, die als Getränke angeboten werden, teilw. mit Zusätzen	Säfte: Apfel-, Orangen-, Multisaft u. a. Sorten
7	Alkoholische Getränke	19	Bier	P1 vollständig	div. Biersorten inkl. Bier mit Limonade	Bier, Pils, Weizen
		20	Wein	P2, P3 alle komplett	auch Apfel/ Birnenwein	Weißwein, Rotwein
		21	Spirituosen	P4-P9, Z	Alkoholgehalt >15 %, inkl. Liköre; Mixgetränke: Alcopops und Cocktails (Alkoholgehalt ca. wie Bier/Wein)	Wodka

Obergruppe Projekt		LM-Gruppe Projekt		Zuordnung zu den Verzehrs- / Gehaltsdaten		
				Verzehr (NVS II)		DEHP-Gehalt
				BLS-Gruppen	Erläuterung	
8	Obst, Gemüse	22	Obst	F ohne Säfte, Nektare, Konfitüre	Frisches und verarbeitetes Obst: frisch, gegart, getrocknet, tiefgefroren, Konserven, ohne Konfitüren/ Marmelade	Frisches Obst: Apfel, Banane u. a. Sorten
		23	Gemüse	G, H, K7-K9, R16	Gemüse, Hülsenfrüchte, Pilze; Salate, Sprossen, Kräuter, Tomatenprodukte; frisch, inkl. Kräuter, tiefgefroren, gegart, ohne Angaben, Konserven, getrocknet, gesäuert, ohne getr. Kräuter	Frisches & verarbeitetes Gemüse
		24	Kartoffeln	K1-K5	div. Verarbeitungs- grade: frisch/ gegart, geschält/ ungeschält; Kartoffelstärke s. Gruppe Mehl; Kartoffelchips	Kartoffeln in div. Verarbeitungs- zuständen
		25	Nüsse, Ölsaaten	H1 H4, H8, F9	div. Verarbeitungs- grade	Nüsse, Ölsaaten, div. Verarbeitungs- grade
9	Getreide & Getreide- erzeugnisse	26	Teigwaren	E3-E8	v. a. gegarte Nudeln	Nudeln essfertig und ohne Angabe Zustand
		27	Brot, Brötchen	B komplett		Roggen-, Weißbrot, Brötchen, Knäckebröt, Pumpernickel
		28	Mehl / Stärke / Grieß		im Wesentl. nur als Zutat in Gerichten; inkl. Kartoffelstärke	Mehl, v. a. Vollkornmehl
		29	Getreide, Frühstücks- cerealien	C ohne Mehl, Schrot, Stärke, Grieß	Getreide ganz (u. a. Reis), Graupen, Flocken, Müsli, Cornflakes, Puffreis	Reis, Frühstücks- cerealien

Obergruppe Projekt		LM-Gruppe Projekt		Zuordnung zu den Verzehrs- / Gehaltsdaten		
				Verzehr (NVS II)		DEHP-Gehalt
				BLS-Gruppen	Erläuterung	
		30	Feinback- waren, Dauerge- bäck	D komplett	Knabbergebäck, salzig, Obstkuchen, Rühr- /Hefekuchen Sahne-/ Cremetorten, etc., süßes Klein- gebäck, Kekse	Obstkuchen, Kekse, Waffeln, Kuchen aus Mürbeteig/ Rührteig, süße Snacks
10	Sonstige	31	Schokolade & Schokola- denerzeug- nisse, Speiseeis, süße Brot- aufstriche (fetthaltig)	S1, S2 komplett S5-S9 komplett	Nuss-Nougat- Creme, Speiseeis, Schokolade, Schokoladen- erzeugnisse, Müsli- Riegel	Eiscreme, Schokolade, Schokoladen- erzeugnisse
		32	Zucker & Zuckerwa- ren, süße Brot auf- striche (fettfrei)	S0, S1, S3 komplett S4 komplett R3, Z, Konfitüre/ Marmelade aus F	Zucker, Zuckerwaren, Honig, Marmelade/ Konfitüre	Zucker, Lolli/Drops
		33	Salz, Gewürze	Getrocknete Kräuter aus G, R1, R2 komplett, R3, R4	Würzpulver, Gewürze, Kräuter getrocknet, Salz	Salz, div. Frucht- & Blattgewürze
		34	Würzsoßen, Mayonnaise & -soßen, Brühwürfel, Senf, Essig, Hefen	K76, R12-R14, R4, R8 komplett R9 komplett H84, Q99	Brühwürfel, Hefe, Essig, Senf, Tomatenketchup, Salatsoßen/ Dressings, Würzsoßen	Mayonnaise, Salatdressing & -creme

**Tabelle 4: Die für die DEHP-Aufnahmeschätzung vorgenommene Einteilung in 34 Lebens-
mittelgruppen**

Käsegruppen

Die Käseeinteilung wurde in Anlehnung an die Käsegruppen der Käse-Verordnung nach dem Wassergehalt in der fettfreien Käsemasse in vier Untergruppen vorgenom-
men (Tabelle 5). Die Angaben zum Wasser- und Fettgehalt von Käse wurden dem
BLS II.3.1 (Hartmann et al. 2005) und einer weiteren Nährwerttabelle entnommen
(Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie 1991). Bei Ersatz der Gruppe
„Käse“ durch die vier Käse-Untergruppen ergeben sich insgesamt 37 Lebensmittel-
gruppen.

Käsegruppierung	Inhalt / Einteilung
Hartkäse	BLS: M3, Wassergehalt in der fettfreien Käsemasse ≤ 56 %
Schnittkäse	BLS: M4, Wassergehalt in der fettfreien Käsemasse >54 - 63 %
halbfester Schnittkäse, Sauermilchkäse	BLS: M5, M73, Wassergehalt in der fettfreien Käsemasse >60 - 61 %
Weichkäse, Schmelz-/Kochkäse, Frischkäse mit Frischkäseerzeugnissen, Molken-/Salzlakenkäse	BLS: M6, M7 ohne M73, M8, Wassergehalt in der fettfreien Käsemasse >67 - 73 %

Tabelle 5: Unterteilung der Gruppe „Käse“

4.1.3.2 Vorgehensweise für die Aufnahmeschätzung Kinder

Die oben beschriebene Gruppierung der Lebensmittel wurde auf die NVS II-Dietary History-Daten angewendet, die für die Altersgruppe 14 bis 80 Jahren vorliegen. Für Kinder im Alter von 2 bis unter 5 Jahren wurden Daten aus der VELS-Studie, für die Altersgruppen von 6 bis 17 Jahren Ergebnisse aus der EsKiMo-Studie herangezogen. Die einmal geschaffene Gruppierung (Tabelle 4) wurde daher mit den bei den Verzehrsstudien für Kinder bereits vorliegenden Gruppen (Mensink et al. 2007a, 2007b, Banasiak et al. 2005) abgeglichen.

Der Tabelle 6 ist zu entnehmen, dass sich alle oben beschriebenen Gruppen bei EsKiMo wiederfinden, teilweise unterscheiden sich jedoch die Aggregationsstufen. Bei VELS wurde anders als in den beiden zuerst genannten Studien vorgegangen. Die über Protokolle erhobenen verzehrten Lebensmittel wurden auf ihre rohen Grundbestandteile rückgerechnet, was zur Folge hat, dass beispielsweise die Gruppe Brot/Brötchen in den Daten nicht vorkommt. Da diese Gruppe zu großen Teilen aus Getreide und Getreideprodukten besteht, was weitestgehend auch für Getreide/Cerealien, Mehl/Stärke/Grieß, Teigwaren und Feinbackwaren zutrifft, wurden die Kontaminationsdaten dieser fünf NVS-Gruppen den Verzehrsdaten von VELS für Getreide und Getreideerzeugnissen zugeordnet.

Auf diese Weise wurden auch Zuordnungen vorgenommen, die nicht direkt vergleichbar sind. Beispielsweise enthält die Gruppe Milch bei VELS sowohl alle

Lebensmittel, die auf Milch rückgerechnet werden konnten (z. B. Joghurt), als auch die Milch, die in Produkten oder Gerichten enthalten war. Allerdings werden die Gruppen Käse, Quark/Frischkäse und Rahm als eigene Gruppen gezählt. Obstsaft ist keine separate Gruppe, sondern als entsprechende Menge an konkretem Obst in Saft in der Gruppe Obst enthalten. Diese Zuordnung der Kontaminationsdaten von NVS-Gruppen zu VELS-Lebensmittelgruppen konnte nicht vollständig vorgenommen werden.

VELS	LM-Gruppen im Projekt	EsKiMo
Getreide/ Getreideerzeugnisse	Brot/Brötchen	Brot
	Mehl, Stärke, Grieß	Getreide und Reis Frühstückscerealien
	Getreide, Cerealien	
	Teigwaren	Teigwaren
	Feinbackwaren	Backwaren Kuchen
Butter	Butter	Tierische Fette
Eier	Eier	Eier
Fisch	Fisch	Fisch
	Fisch, verarbeitet	
Fleisch	Fleisch	Fleisch, Innereien Geflügel
	Hackfleisch	
Fleischerzeugnisse	Fleisch, verarbeitet	Wurstwaren
Gemüse	Gemüse	Sonstiges Gemüse Hülsenfrüchte Blattgemüse Kohlgemüse
Käse	Hartkäse	Käse und Quark
	Schnittkäse	
	Käse, halbfest	
Quark/Frischkäse	Weichkäse	
keine Kategorie	Kaffee/Tee	Kaffee Tee
Kartoffeln	Kartoffeln	Kartoffeln
Milch	Milch	Milchprodukte (inkl. Milch)
	Milchprodukte, fermentiert	
Rahm	Rahm und saurer Rahm	
Margarine	Margarine	Pflanzliche Fette
Ölsaaten und pflanzliche Fette	Fette und Öle, nicht emulgiert	

VELS	LM-Gruppen im Projekt	EsKiMo
Schalenfrüchte	Nüsse, Ölsaaten	Nüsse
Obst einschl. Säfte (ohne Schalenfrüchte)	Obst	Obst
	Säfte, Nektare	Säfte
Gewürze	Salz und Gewürze	Gewürze, Würzsoßen
keine Kategorie	Würzen	
	Würzsoßen (Mayonnaise)	
keine Kategorie	Schokolade & -erzeugnisse	Süßwaren
keine Kategorie	Zucker & -waren	
keine Kategorie	Bier	Bier
keine Kategorie	Erfrischungsgetränke	Limonaden
keine Kategorie	Spirituosen	Spirituosen
Wasser	Trinkwasser	Wasser
	Mineralwasser	
Wein	Wein	Wein

Tabelle 6: Die Lebensmittel-Gruppierungen für die Aufnahmeschätzungen für Kinder mit den Verzehrangaben nach VELS und EsKiMo gegenüber der auf Basis der NVS II-Angaben im Rahmen des Projektes gebildeten Gruppen

Folgende Kontaminationsdaten konnten nicht zugeordnet werden: Kaffee/Tee, Würzen/Würzsoßen, Schokolade und Schokoladenerzeugnisse, Zucker/Zuckerwaren, Bier, Erfrischungsgetränke und Spirituosen. Sie sind in Tabelle 6 durch den Eintrag „keine Kategorie“ gekennzeichnet.

Die Aufnahmeschätzungen für Kinder sind über die in Tabelle 6 angegebenen 25 Lebensmittelgruppen für die Altersgruppen der EsKiMo-Studie und die 19 angegebenen Lebensmittelgruppen für die Altersgruppen der VELS-Studie vorgenommen worden.

4.2 Expositionsmodell

Die Bestimmung der Exposition durch Verzehr von Lebensmitteln wird sowohl unter Verwendung von Punktschätzern (deterministisches Modell) wie auch durch Verteilungen (probabilistisches Modell) durchgeführt. Dabei wird die Aufnahme für jedes Lebensmittel individuell berechnet und anschließend aufsummiert.

Das Grundmodell der Expositionsschätzung lautet

$$E_{LM} = \sum_{i=1}^{37} \text{Aufnahme}_{LM} * \text{Gehalt}_{LM} \quad \text{Gl. 1}$$

Parameter	Erläuterung	Dimension	Wert
E_{LM}	Dosis	$[\mu\text{g kg KG}^{-1} \text{ d}^{-1}]$	
Aufnahme_{LM}	Verzehrsmenge	$[\text{g kg KG}^{-1} \text{ d}^{-1}]$	variabel
Gehalt_{LM}	DEHP/DINP-Konzentration im LM	$[\mu\text{g g}^{-1}]$	variabel

Es wird eine deterministische Schätzung vorgenommen, bei der jeweils der Median bzw. Mittelwert des Gehaltes mit dem Mittelwert des täglichen Verzehrswertes multipliziert wird. Beim Verzehr stellt der Mittelwert das geeignete Maß für die chronische Exposition dar, da er die lebenslange Aufnahme eines Stoffes beschreibt. Bei den Gehaltsdaten wurden Median und Mittelwert herangezogen, weil die Verteilung meist rechtsschief ist, d. h. der Median ist nach links verschoben und die Verteilung flacht nach rechts ab. Das Vorkommen von wenigen hohen Werten lässt den Median unbeeinflusst, der Mittelwert dagegen wird nach rechts verschoben. Um die Problematik der Vielverzehrer bzw. der markentreuen Verzehrer zu berücksichtigen, werden die Daten der beiden Lebensmittelgruppen mit den höchsten Anteilen an der täglichen DEHP-Aufnahme so variiert, dass in der ersten Stufe auf Verzehrseite das 95. Perzentil und in der zweiten Stufe zusätzlich auf der Gehaltsseite das 95. Perzentil anstelle des Mittelwerts verwendet wird.

Die verteilungsbasierte Schätzung wird nach Verteilungsanpassung der Gehalts- und Verzehrdaten durch Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Das Ergebnis dieser Schätzung wird als Verteilung präsentiert. Die Methodik der Anpassung der Verteilungen und der Monte-Carlo-Simulation wird in Kapitel 4.4.3 eingehend beschrieben.

4.3 Expositionsparameter

4.3.1 DEHP und DINP in Lebensmitteln

4.3.1.1 Literaturrecherche und Datengenerierung

Gehaltsangaben für die Expositionsschätzung sollten möglichst auf die Thematik, Region und Population speziell zugeschnitten sein, um eine adäquate Berechnung, die mit wenig Unsicherheit behaftet ist, zu gewährleisten. Derartige „Primärdaten“ sollten bevorzugt verwendet werden, stehen aber nur zu einem geringen Teil zur Verfügung. Ein großer Anteil an Informationen zum DEHP- und DINP-Gehalt in Lebensmitteln musste daher publizierten Studien entnommen werden, die nicht primär zum Zwecke der Expositionsermittlung durchgeführt worden waren. Ein geringer Anteil an Proben wurde auch im Projekt selbst untersucht, um einige wichtige Datenlücken zu schließen.

Probenplan für Messungen im Rahmen des Projektes

Ziel der neuen Untersuchungen war es, Lebensmittel mit hohem Verzehr, aber sehr niedrigen Gehalten an DEHP zu berücksichtigen. In diesen Fällen können selbst bei niedrigen Nachweisgrenzen durch hohe Verzehrsmengen beachtliche Aufnahmewerte resultieren. Es handelt sich hier vor allem um nahezu fettfreie Lebensmittel wie Obst und Gemüse.

Als Kriterium wurde das Verhältnis der Verzehrshöhe zur vorhandenen Probenanzahl gemäß Literaturrecherche, siehe unten, für vorläufig gebildete Lebensmittelgruppierungen herangezogen. Lebensmittel mit sehr großem Verzehr (Getränke, Säfte) wurden dabei detaillierter betrachtet als andere Lebensmittelgruppierungen. Die im Projekt untersuchten Lebensmittelgruppen werden im Band II (Analytik) beschrieben.

In einem weiteren Schritt wurden diese Lebensmittelgruppen anhand der Angaben aus der NVS II weiter spezifiziert, dabei wurden die Einzelebensmittel pro Gruppierung dem Verzehr nach in eine Rangfolge gebracht. Anhand dieser Rangfolge sollten jeweils pro Gruppierung wenige Proben untersucht werden. Bei negativem Ergebnis nach Messung von fünf Proben sollte jeweils die nächste Lebensmittelart innerhalb der Gruppierung berücksichtigt werden, um zu vermeiden, dass zu viele Negativ-Ergeb-

nisse erhalten werden und nur wenige Lebensmittelarten untersucht werden. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der analytischen Möglichkeiten bzw. der vor auszusehenden Laborkapazitäten wurde im ersten Schritt die Untersuchung von je fünf Proben vereinbart, sofern die Messungen Werte oberhalb der Nachweisgrenzen ergeben, sollten weitere Messungen erfolgen.

Amtliche Daten⁴

Repräsentative Daten für die Risikobewertung zum Schadstoffgehalt von Lebensmitteln stammen in Deutschland aus dem „Lebensmittel-Monitoring“ aufgrund eines repräsentativen Warenkorbs. Das Monitoring wird auf der Grundlage der §§ 50-52 des Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuchs (LFGB) als eigenständige gesetzliche Aufgabe im Rahmen der amtlichen Überwachung durchgeführt⁵. Die vorgesehenen Kapazitäten reichen allerdings bei weitem nicht aus, um alle relevanten Schadstoffe regelmäßig zu erfassen. In vielen Fällen wird daher auf Antrag ein sogenanntes Projektmonitoring durchgeführt, d. h. die Beprobung und Untersuchung wird für ein Jahr für wenige Lebensmittelgruppen (und wenige Proben) vereinbart. Nicht alle Bundesländer nehmen an Projekten teil. Auch Phthalate wurden 2006 im Rahmen eines solchen Projekts untersucht.

Ein Überprüfungsprogramm von gesetzlichen Regelungen ist der Bundesweite Überwachungsplan (BÜP), der chemische und mikrobiologische Untersuchungen an Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen umfasst. Die zu untersuchenden Stoffe werden jährlich neu vereinbart. Auch hier gilt eine eingeschränkte Teilnahme der Bundesländer. Eine Beprobung und Untersuchung von Lebensmitteln auf Phthalate erfolgte 2006 und 2008.

Die Labore in der Lebensmittelüberwachung müssen jeweils akkreditiert sein, so dass von einer hohen Qualität der Analysenergebnisse ausgegangen werden kann. Die

⁴ http://www.bvl.bund.de/cln_012/nn_495478/DE/01__Lebensmittel/01__Sicherheit__Kontrollen/lm_sicherheit__kontrollen__node.html__nnn=true

⁵ BVL: Aufgaben im Lebensmittelbereich,
http://www.bvl.bund.de/DE/01__Lebensmittel/01__Aufgaben/02__AmtlicheLebensmittelueberwachung/05_Monitoring/lm_monitoring__node.html

Daten aus dieser Quelle sind von der Qualität her daher als hochrangig einzustufen. Vorteilhaft ist außerdem, dass die Messergebnisse als Einzelmessergebnisse erhältlich sind.

Wegen der teilweise lückenhaften Daten wurde die Übermittlung aller Angaben zu Untersuchungen auf DEHP und DINP, die dem BVL vorliegen, beantragt. Dies schloss auch Messergebnisse, die nur in geringer Anzahl vorlagen, aus der regelmäßigen, amtlichen Lebensmittelüberwachung mit ein.

Ein Nachteil der Messergebnisse zu Phthalaten aus der amtlichen Überwachung ist, dass die untersuchten Proben in der Mehrzahl gezogen werden, weil Phthalat-Gehalte auch zu erwarten sind (risikoorientierte Beprobung). Es handelt sich daher um nicht-repräsentative Messergebnisse.

Wissenschaftliche Journale, Forschungsberichte

Die Literaturdatenbanken SCOPUS und Web of Science wurden für die Suche nach Artikeln in wissenschaftlichen Zeitschriften genutzt. Wegen des den Veröffentlichungen vorausgehenden üblichen „Peer-Review“ ist von einer Mindest-Qualität aus wissenschaftlicher Sicht auszugehen. Die Methodik der Analysen ist aber oft nicht ausreichend beschrieben, so dass hier von einer nachrangigen Qualität gegenüber den amtlichen Daten ausgegangen werden muss.

Alle Daten aus eigenen Untersuchungen wurden berücksichtigt. Für die Recherche wurden die Stoffe in den verschiedenen Schreibweisen (Phthalate allgemein sowie die unterschiedlichen Bezeichnungen für DEHP und DINP) mit Begriffen für Lebensmittel kombiniert. Insbesondere war hier zu beachten, dass DEHP auch unter dem Begriff „Diethylphthalat“ zu finden ist. Die Suche wurde mit englischen und deutschen Begriffen durchgeführt.

Des Weiteren wurden aus einschlägigen Expositionsstudien oder aus Übersichtsartikeln relevante Literaturquellen identifiziert (z. B. Wormuth 2006a, Müller 2003). Zur Auffindung dieser Quellen wurden Suchworte für die Stoffe mit Begriffen aus der Expositionsschätzung bzw. Risikobewertung kombiniert.

Populärwissenschaftliche Literatur

Sowohl Stiftung Warentest als auch das Magazin Öko-Test haben im Rahmen ihrer Verbraucherproduktprüfungen eine Reihe von Lebensmitteln auf Phthalate untersuchen lassen. Die Berichte in den entsprechenden Zeitschriften, die sich über die Webseiten der Herausgeber recherchieren lassen, weisen nur für auffällige Befunde gelegentlich Messergebnisse aus. Eine Datenübermittlung von Stiftung Warentest an das BfR wurde zwar angestrebt, konnte aber nicht erreicht werden.

Internet-Recherche

Die Recherche über die Suchinstrumente „Google“ und „Google Scholar“ diente der Identifizierung von Webseiten, Präsentationen und Forschungsberichten zum Thema Phthalate und von Institutionen oder Experten, die auf dem Gebiet der „Phthalate in Lebensmitteln“ tätig sind. In einigen Fällen konnten über das Internet Messergebnisse erhalten werden, die nicht in wissenschaftlichen Journalen veröffentlicht sind. Es wurden im Prinzip die gleichen Suchworte wie bei der Literaturrecherche verwendet, jedoch ist über das Internet die Trefferquote nur sehr schwierig einzuschränken. Es kann daher nicht von einem vollständigen Ergebnis ausgegangen werden.

4.3.1.2 Dokumentation der Daten

Aus den so erhaltenen Literaturquellen wurden alle Angaben zu DEHP und DINP in Lebensmitteln in eine Tabelle in MS Excel für den sehr weiten Zeitraum ab 1990 extrahiert. Folgende Angaben wurden festgehalten:

- Literaturzitat
- Allgemeine Angaben, soweit vorhanden: Jahr (Erhebung), Land (Veröffentlichung), Lebensmittel-Bezeichnung original, Zusatzinformationen zur Probe, Herkunftsstaat, Verpackung, Verpackungsmaterial, Anteil Weichmacher in der Verpackung, analytische Methode
- Angaben zu den Proben und Messergebnissen: Probenanzahl, untersuchter Anteil, Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze, Einzelergebnisse, soweit vorhanden, sonst je nach Angaben Mittelwert, Median, Minimum, Maximum, Perzentile.

Die Angaben wurden einheitlich in der Einheit $\mu\text{g/g}$ erfasst, da sie in dieser Einheit in die Berechnungen eingingen. Für flüssige Lebensmittel, für die die Angaben in der Literaturstelle auf das Volumen bezogen angegeben waren, wurde dabei pauschal eine Dichte von 1 kg/l (ca. die Dichte von Wasser bei $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$) angenommen.

Die so ausgewählten Lebensmittelproben wurden einer in der NVS II verwendeten BLS-Gruppierung zugeordnet. Zur sicheren Identifizierung der Lebensmittel wurde hierbei in vielen Fällen eine Web-Recherche mit der Suchmaschine „Google“ durchgeführt oder ein Lebensmittel-Lexikon (Ternes 2007) zu Rate gezogen.

Für Milchprodukte insbesondere wurden die Fettgehalte, soweit angegeben, festgehalten bzw. aus der Nährwerttabelle des BLS entnommen (siehe Kapitel 5.1, Zusammenhang zwischen Fettgehalt und DEHP-Gehalt in Milchprodukten).

4.3.1.3 Ergebnisse zu Phthalat-Messungen in Lebensmitteln

Projektinterne Messergebnisse

Die bis zur Berichterstellung erhaltenen Messergebnisse beziehen sich auf 68 Getränkeproben zu Bier, Säften und Limonaden. Es wurde auf DEHP, DINP und DINCH untersucht. In drei von 22 Bierproben wurden geringe DEHP-Gehalte festgestellt (ca. 70 bis $100 \mu\text{g/l}$), und in einem von 18 Saftproben, einem Karottensaft, wurde rund $250 \mu\text{g DEHP/l}$ detektiert. In den 28 Limonaden-Proben inklusive diverser Cola-Proben war DEHP nicht nachweisbar. DINP war in drei Limonaden, einer Bierprobe und in fünf Saftproben enthalten. Alle diese Proben enthielten kein DEHP.

Die Zuordnung zu den Lebensmittelgruppen (siehe Kapitel 4.1.3) ist aus Tabelle 7 zu entnehmen. Wegen der erheblichen Blindwertproblematik und des damit verbundenen Zeitaufwandes konnten Gehalte in festen Lebensmitteln nicht weiter untersucht werden (siehe Band II).

BfR-Proben	Lebensmittelgruppe	Anzahl Proben	Anzahl DEHP positiv	Anzahl DINP positiv
Bier	Bier	22	3	1
Säfte	Säfte, Nektare (Obst, Gemüse)	18	1	5
Limonaden, Cola	Erfrischungsgetränke	28	0	3
Kaffee	Kaffee	12	0	0

Tabelle 7: Zuordnung der projektinternen Messergebnisse zu Phthalaten in Lebensmitteln zu den Lebensmittel-Gruppierungen

Amtliche Daten zu DEHP und DINP

Die Untersuchungsergebnisse wurden aus der amtlichen Lebensmittelüberwachung der Bundesländer über das BVL mit dem Stand Juni 2009 an das BfR übermittelt (BVL 2009). Die Messergebnisse stammen aus dem Lebensmittel-Monitoring 2006 (Projektmonitoring), den Bundesweiten Überwachungsplänen 2006 und 2008 und aus der regulären Lebensmittelüberwachung (in der Mehrzahl Planproben). Es wurden insgesamt Ergebnisse von 298 Proben für DEHP aus den Jahren 2005-2008 übermittelt.

In 119 von 298 Proben konnte DEHP nachgewiesen werden. Die meisten im Rahmen dieses Phthalat-Projekts verwendeten Angaben zu DEHP in Speiseölen stammen aus dieser Quelle. In 141 Proben Speiseöle inklusive 6 Schmalz-Proben wurde in 45 Fällen DEHP nachgewiesen, davon waren alle neun in 2008 untersuchten Öle (BÜP 2008) positiv (1-5 µg DEHP/g), während die übrigen Messergebnisse (aus 2005 und 2006) nur in ca. 23 % der Fälle positiv waren, mit allerdings tendenziell höheren Gehalten (Maximum 95 µg/g).

Alle anderen Proben beziehen sich im Wesentlichen auf Messergebnisse zu fetthaltigen Lebensmitteln in Konserven und zu weiteren Lebensmitteln wie Reis, Mehl, Säuglingsmilchnahrung, Cornflakes, Fisch und Butter (74 positive Proben).

Die Messergebnisse zu DEHP konnten ohne die fetthaltigen Gemüse- und Fischkonserven insgesamt 11 Lebensmittelgruppen zugeordnet werden (Tabelle 8). Durch die amtlichen Proben gibt es im gesamten Datenpool zu DEHP in Lebensmitteln für die Jahre 2005/2006 und 2008/2009 eine erhebliche Anzahl an Proben (Abbildung 4).

Zu den Messergebnissen zu DINP siehe Kapitel 5.8.

Lebensmittelgruppe	Anzahl Proben (DEHP)	Anzahl DEHP positiv	Anzahl Proben (DINP)	Anzahl DINP positiv
Nicht emulgierte Fette und Öle	141	45	84	0
Mehl	17	5	n. u.	
Getreide	40	18	n. u.	
Fisch	11	0	n. u.	
Butter	10	6	10	0
Fischerzeugnisse	2	0	1	0
Fleischerzeugnisse	3	0	5	1
Margarine	2	0	2	0
Säfte, Nektare	1	0	n. u.	
Würzsoßen, Mayonnaise & -soßen	29	13	29	3
Mineralwasser	1	1	n. u.	
Fisch in Öl	7	6	1	0
Gemüse, fetthaltig, Konserven	32	25	58	45
Summe	298	119	190	49

Tabelle 8: In der amtlichen Überwachung auf DEHP und DINP untersuchte Lebensmittel von 2005 bis zum Jahre 2008

Amtliche Daten zu Gemüse- und Fischkonserven

Die risikoorientierte Beprobung in der Überwachung wird deutlich anhand der Messergebnisse zu Proben von Lebensmittelkonserven aus den Jahren 2005 bis 2006, da hier teilweise extrem hohe Gehalte von DEHP oder DINP in Lebensmitteln gefunden wurden (z. B. für in Öl eingelegten Fisch). Teilweise waren bei diesen Proben hohe Weichmachergehalte in den Deckel-Dichtungen nachgewiesen worden (Bundesweiter Überwachungsplan 2006, siehe BVL 2008). Die folgende Abbildung 3 gibt für die extrem belasteten Lebensmittelgruppen einen Überblick für DEHP.

Auf die Thematik der fetthaltigen Fischkonserven und (eher fetthaltigen) Gemüsekonserven wird später ausführlich eingegangen (siehe Kapitel 5.4.3.11 und 5.4.3.15).

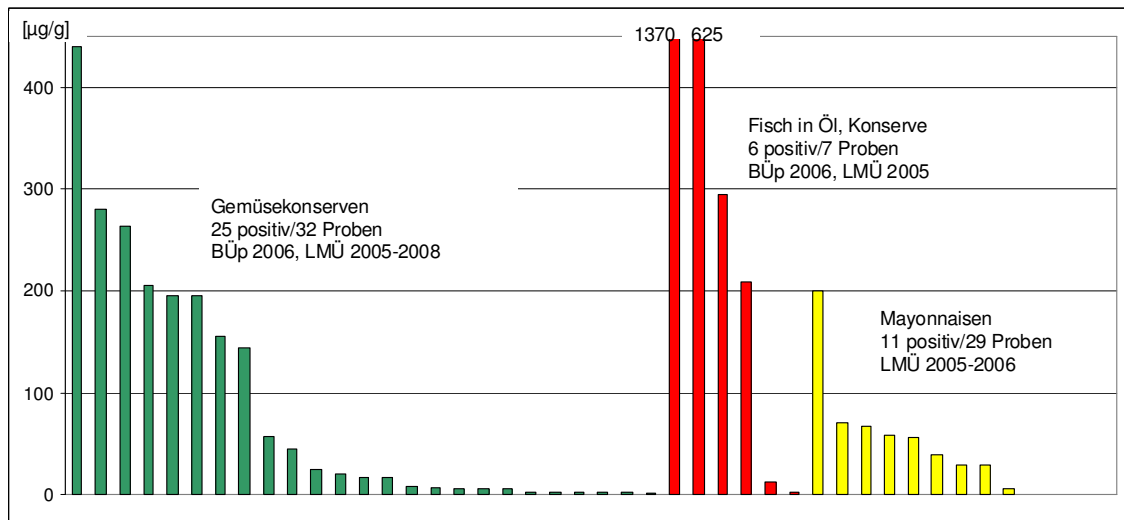


Abbildung 3: Positive Messergebnisse zu DEHP in amtlichen Proben mit teilweise extrem hohen Gehalten

Messergebnisse zu DEHP aus Literaturangaben

Insgesamt wurden 38 Literaturquellen aus den Jahren 1990-2008 analysiert, aus denen Angaben zum DEHP-Gehalt von 1276 Proben erhalten wurden. 23 Publikationen (von 38) enthielten Einzelmessergebnisse für DEHP (588 Proben). Für die Verteilungsanpassungen wurden nur die Einzelmessungen verwendet.

Bei den nicht verwendeten Daten handelt es sich um 35 Pool-Proben einer großen Schweizer Studie zur Aufnahme von Pestiziden und anderen Fremdstoffen über die Nahrung (Kuchen et al. 1999). Sonstige (nicht verwendete) Literaturstellen wiesen nur statistisch aggregierte Angaben in den Veröffentlichungen auf, in der Regel Mittelwerte zu mehreren Lebensmittelproben.

Etwa ein Drittel der (verwendeten) Messergebnisse zu DEHP entstammen zwei großen Studien aus den Jahren 1994 und 1995 (Page & Lacroix 1995, Pfannhauser et al. 1994), siehe auch Abbildung 4, mit denen wegen der Vielzahl an unterschiedlichen Lebensmitteln, die auf DEHP untersucht wurden, ein großer Teil der 37 im Rahmen des Projektes gebildeten Lebensmittelgruppen abgedeckt werden konnte (32 Gruppen bezogen auf Page & Lacroix 1995 und 25 Gruppen bezüglich Pfannhauser et al. 1994).

Es liegt eine große Zahl von Ergebnissen aus Gehaltsmessungen von DEHP in verschiedenen Lebensmitteln vor, die keine Einzelwerte darstellen, sondern bei denen

es sich entweder um Mittelwerte (oft ohne Varianzangaben und/oder Angabe der Zahl der untersuchten Proben) oder um Ergebnisse von Poolproben handelt. Letztere können nicht in die Analyse mit einbezogen werden, da sie zu einer statistischen „Verzerrung“ führen würden.

Messergebnisse zu DEHP aus einer Duplikat-Studie

Das Umweltbundesamt hat 2006 eine Studie über die Aufnahme von DEHP bei 10 Kindern im Alter von 5 bis 8 Jahren veranlasst (Heger et al. 2005a, 2005b, Heger 2007). Hierbei wurden auch 60 Proben der verzehrten Lebensmittel (Duplikate) eingezogen und auf DEHP untersucht. Die Veröffentlichung der Studienergebnisse ist in Vorbereitung (Heger 2010).

Die Untersuchungsergebnisse zu den Lebensmittelproben wurden vom Umweltbundesamt zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um die Ergebnisse zu den Essensproben und zu Getränken, die von den Teilnehmern jeweils über drei Tage untersucht wurden. Für genauere Angaben zum untersuchten Kollektiv muss auf die noch folgende Veröffentlichung verwiesen werden.

Die DEHP-Gehalte der Essensproben konnten leider nicht im erwünschten Umfang verwendet werden, da ganze Menü-Zusammenstellungen jeweils als eine Probe homogenisiert untersucht wurden (Frühstück, Mittagessen, Abendbrot). Es wurden aber auch Zwischenmahlzeiten untersucht, die aus Einzellebensmitteln bestanden. Alle diejenigen Einzellebensmittel wurden aufgenommen, für die Messergebnisse vorlagen. Dies umfasst Lebensmittel wie Speiseeis, Kuchen, Obst, Süßigkeiten (27 Proben).

Weitere Messergebnisse zu DEHP: Test-Magazine

Messergebnisse zu Untersuchungen, die die Stiftung Warentest oder das Magazin Öko-Test in Auftrag gab, lagen im Rahmen des Projektes nicht vor. Hier können daher nur zusammenfassende Angaben aufgrund der Testberichte gegeben werden. Für die Aufnahmeschätzungen wurden diese Informationen nicht mit verarbeitet.

Den Angaben der Stiftung Warentest konnte entnommen werden, dass 2005 bis 2007 in Speiseölen punktuell sehr hohe Gehalte (Stiftung Warentest 2005a, 2006) und in

Würzsoßen in Twist-off-Deckel-Gläsern positive Gehalte an DEHP festgestellt wurden (Stiftung Warentest 2007). Dabei stammten die hohen Gehalte in Speiseölen vermutlich nicht von den Verpackungen sondern von den Bedarfsgegenständen, die im Herstellungsprozess Kontakt zum Öl hatten (Stiftung Warentest 2005b, BfR 2005). Das Öko-Test-Magazin berichtet, dass in Kinderwurst, Salami und Butter „Spuren“ von DEHP festgestellt wurden (Öko-Test 2007a, 2007b, 2007c). Seit 2008 wurde DEHP in keinem der Berichte mehr erwähnt.

4.3.1.4 Verwendung und Präsentation der Gehaltsangaben zu DEHP und DINP in Lebensmitteln

Die aus der Literatur, den öffentlichen Messprogrammen und anderen Quellen verfügbaren Daten zu Messungen der Gehalte von DEHP und DINP sind im Anhang in zusammengefasster Form aufgeführt. Ergebnisse aus Poolproben oder statistische Angaben ohne weitere Hintergrundinformation werden in der statistischen Auswertung der Daten und für die Expositionsschätzung nicht berücksichtigt.

Weitere Einschränkungen wurden trotz der sehr unterschiedlichen Herkunft, Alter und Qualität der Quellen nicht vorgenommen. Einige der Informationen sind älter als fünf bis zehn Jahre, daher werden erhöhte Angaben zum Gehalt in Lebensmitteln vermutet, die zu Überschätzungen der Belastungssituation führen könnten, weil die Ergebnisse ggf. wegen der abnehmenden DEHP-Verwendung die derzeitige Situation nicht mehr repräsentieren. Des Weiteren wird teilweise in Literaturquellen nicht angegeben, ob Laborkontaminationen durch DEHP (Blindwertproblematik), die auch bei strengen Vorsorgemaßnahmen nicht ausgeschlossen werden können (Fankhauser-Noti & Grob 2007), bei der Ergebnisangabe entsprechend berücksichtigt wurden.

Der ursprüngliche Zweck der ausgewählten DEHP- und DINP-Bestimmungen in Lebensmitteln ist uneinheitlich. Die meisten Messergebnisse aus der Lebensmittelüberwachung dienten der Überprüfung rechtlicher Vorgaben (BVL 2007 bis 2010). Die Angaben aus wissenschaftlichen Journalen und Forschungsberichten fielen a) bei der Einrichtung von neuen Analysenmethoden an (Leibowitz et al. 1995, Luks-Betleja et al. 2001, Polo et al. 2005, Cavaliere et al. 2008, Mohamed & Ammar 2008, Cao 2008, Ye et al. 2009), b) dienten einer eher risikoorientierten Überprüfung des Vorkommens von DEHP (Petersen 1991, Sharmann et al. 1994, MAFF 1996, Pfordt & Bruns-Weller

1999, Casajuana & Lacorte 2003, Pfordt 2004, Greenpeace 2005, Peters 2006, Leivadara et al. 2008, Chen et al. 2008, Punkert 2008) oder c) bedienten ein bestimmtes Szenario (Castle et al. 1990, Page & Lacroix 1992, Jahr & Roscher 2000). Einige wenige Studien waren systematisch und etwas größer angelegt (Pfannhauser et al. 1994, Page & Lacroix 1995, Kuchen et al. 1999). Für die Studie nach Kuchen et al. (1999) wurden für die Probenauswahl Verzehrsangaben für die Schweiz als Grundlage genommen.

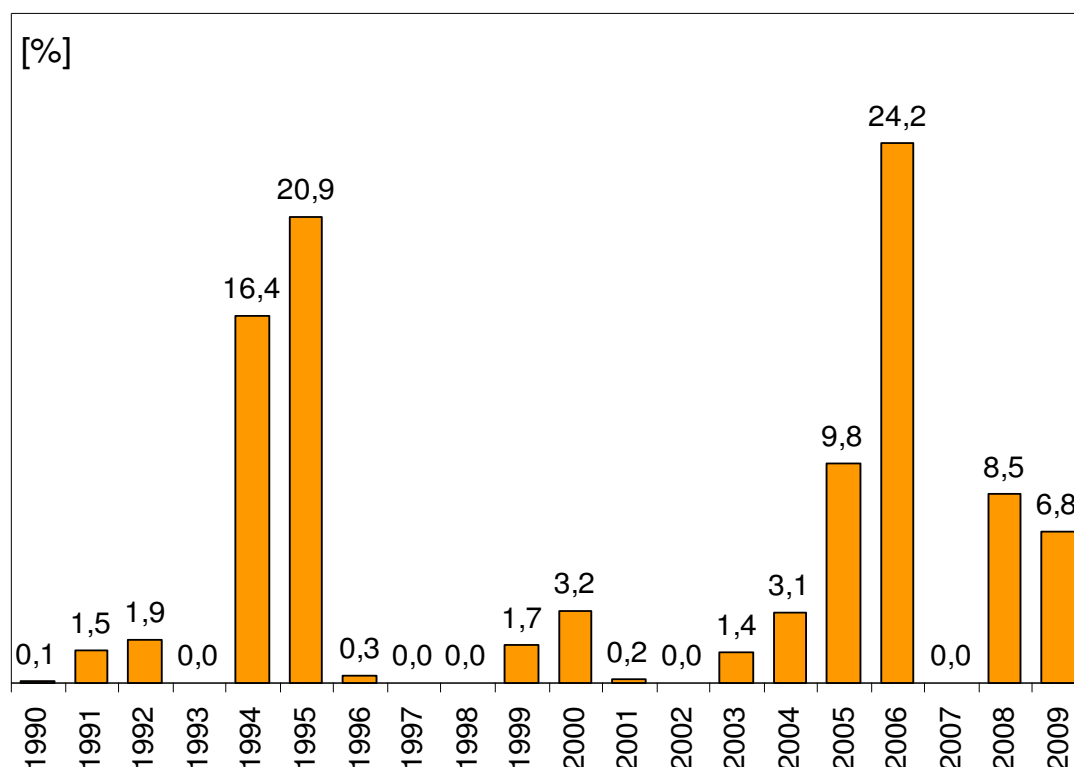


Abbildung 4: Probenhäufigkeit in Prozent pro Jahr bezogen auf die Gesamtprobenzahl aus allen verwendeten Informationsquellen

Eine Übersicht darüber, aus welchen Jahren die Messergebnisse insgesamt zu DEHP stammen, liefert Abbildung 4. Die Häufungen in einigen Jahren ab 2005 hängen mit der Herkunft aus der amtlichen Lebensmittelüberwachung zusammen. 1994/1995 wurden größer angelegte Studien durchgeführt. Aufgrund der meist nur geringen Probenzahlen konnten aus den recherchierten Angaben keine eindeutigen Trends abgelesen werden. Eine pauschale Limitierung der Gehaltsangaben auf einen bestimmten (jüngeren) Zeitraum führt zur Reduzierung des Datenbestandes auf wenige spezielle Lebensmittelgruppierungen (siehe unten).

Für die verschiedenen Lebensmittelgruppierungen ergaben sich differente Probenanzahlen zwischen vier (bei Eiern) und 58 Proben. Eine einzige Gruppe verzeichnet eine davon abweichend hohe Probenzahl von 164 Proben (nicht emulgierte Fette und Öle). Pro Gruppierung fließt eine unterschiedliche Anzahl von Quellen ein (ein bis acht Quellen pro Gruppe).

Einen Eindruck von der Bandbreite der Messergebnisse zu DEHP über die LM-Gruppen (die Käsegruppen sind zu „Käse“ zusammengefasst) gibt Abbildung 5 mit der Darstellung pro Gruppe des Interquartilabstandes (grüne Kästchen) sowie jeweils Maximum und Minimum (Endpunkte der vertikalen Linien) und Median (horizontaler kurzer Balken). Dabei wurden Messergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze auf die halbe Nachweisgrenze gesetzt (wie für die Aufnahmeschätzungen verwendet). Es wurden alle Einzelmessungen aus den Jahren 1990 bis 2009 einbezogen.

Die Mediane aller Gruppen liegen zwischen 0,0001 und 1,5 µg/g, nur für Butter und halbfesten Schnittkäse sind diese abweichend höher bei etwa 3 µg/g. Die 75. Perzentilwerte für DEHP in Lebensmitteln liegen inklusive bei Butter zwischen 0,0002 und 4,9 µg/g (abweichend davon 16,75 µg/g für Würzsoßen und Mayonnaise). Die Maxima sind z. T. erheblich höher, insbesondere bei fetthaltigen Lebensmitteln.

Bei Betrachtung von Untersuchungsergebnissen der letzten fünf Jahre (seit 2005), hier nicht abgebildet, ergeben sich von den ursprünglich ausgesuchten 588 Proben noch 462 Proben aus 16 Quellen, welche von den 34 Lebensmittelgruppen nur 25 abdecken. Für neun Gruppen sind dabei weniger als fünf Probenergebnisse vorhanden. Die am häufigsten untersuchten Lebensmittel sind Speiseöle (159 Proben). Mit abnehmender Häufigkeit wurden Proben für die LM-Gruppen Getreide/Frühstückscerealien (43 Proben), Erfrischungsgetränke, Würzsoßen/Mayonnaise, Säfte, Mineralwasser, Bier, Fisch und Mehl (18 Proben) erhoben. Die Mediane der Gruppen liegen alle unter 0,77 µg/g, die Quartile bei maximal 1,5 µg/g (bis auf Würzsoßen mit 28,5 µg/g). Noch immer sind sehr hohe Maximalwerte dabei, für fettarme bzw. fettfreie Lebensmittel liegen jedoch keine Messergebnisse über 1,2 µg/g vor.

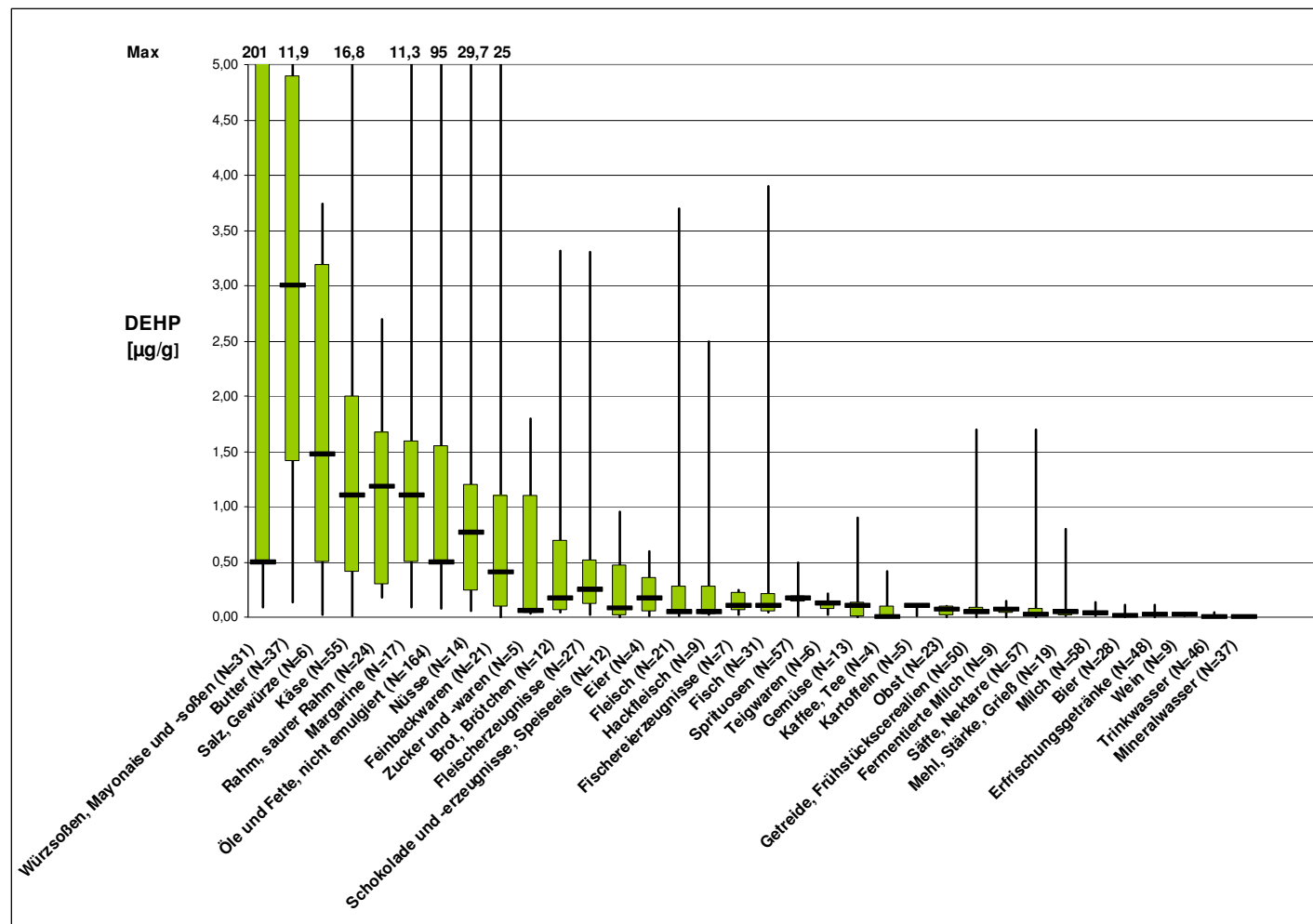


Abbildung 5: Übersicht über die Bandbreite der Messergebnisse zu DEHP in Lebensmitteln des Datenpools zu den 34 Lebensmittelgruppen (Interquartilsabstand: grün; Maximum und Minimum: Endpunkte der vertikalen Linien; Median: horizontaler kurzer Balken)

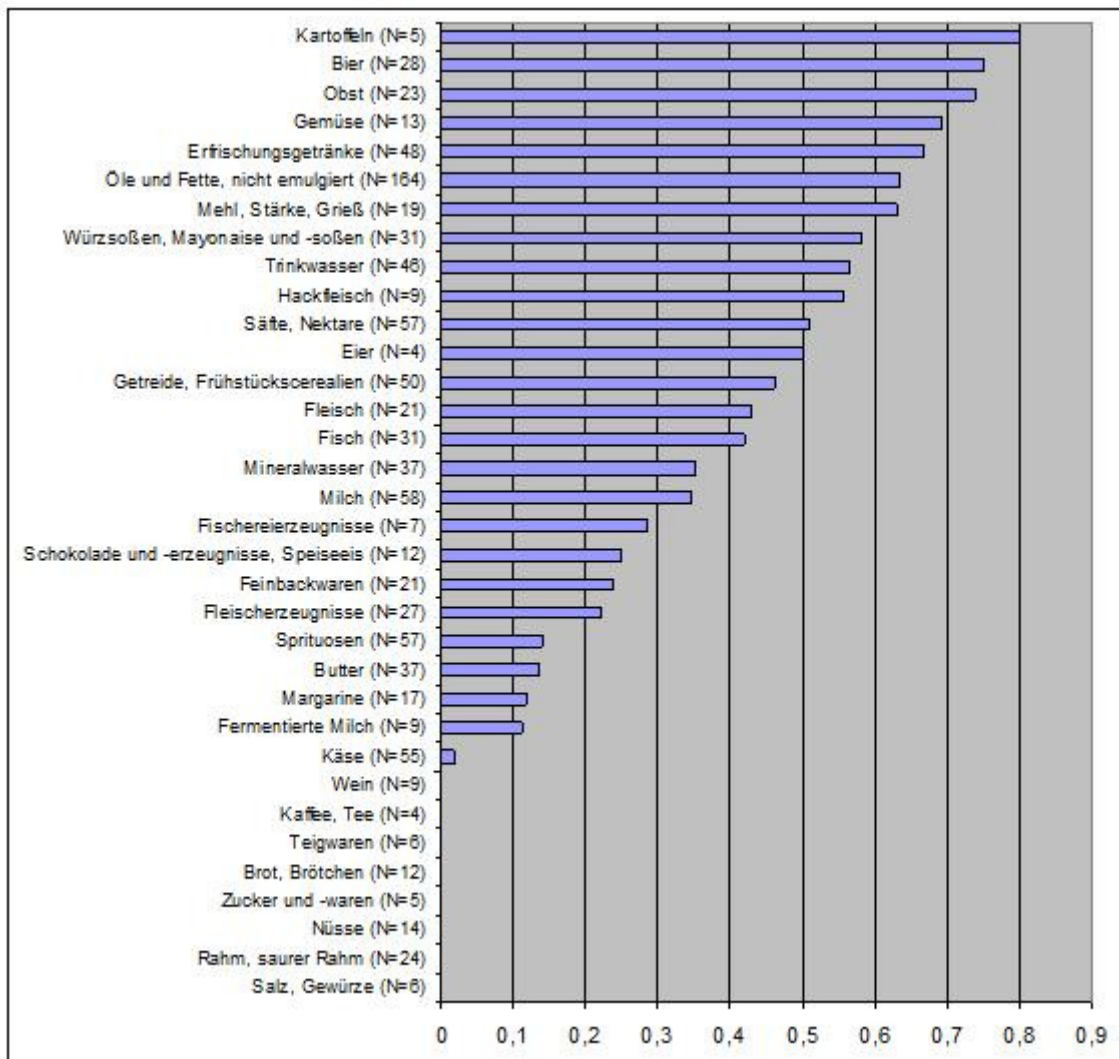


Abbildung 6: Verhältnis der Anzahl der Messergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze zur Probenanzahl N für jede Lebensmittelgruppe

Abbildung 6 gibt das Verhältnis aus der Anzahl der Messergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze zur Gesamtprobenanzahl pro Gruppierung des Datenpools zu DEHP in Lebensmitteln an. Wie erwartet ist das Verhältnis in einigen sehr fettarmen bzw. fettfreien Lebensmitteln sehr hoch (gegen 1), da hier erwartungsgemäß häufiger Messergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze vorkommen. Recht hoch ist dieses Verhältnis aber auch bei den nicht emulgierten Fetten und Ölen sowie den Würzsoßen und Mayonnaise, für die einige sehr hohe Gehalte gefunden wurden, aber in mehr als der Hälfte der Proben wurde kein DEHP nachgewiesen. Für acht Lebensmittelgruppen lagen ausschließlich positive Messergebnisse vor, allerdings bei geringer Probenanzahl. Insgesamt lassen sich daraus keine allgemeinen Aussagen zur Häufigkeit des

Vorkommens von DEHP in Lebensmitteln ableiten. Es ist aber erkennbar, dass die Gruppen des Datenpools sehr unterschiedlich mit Messergebnissen belegt sind, so dass die Lebensmittelgruppen in den Aufnahmeschätzungen jeweils differenziert zu betrachten sind.

Im Anhang werden die statistischen Kenngrößen der DEHP-Gehalte in den LM-Gruppen tabellarisch wiedergegeben, mit Angabe der für die Auswertung verwendeten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, arithmetischem Mittelwert mit Standardabweichung, sowie Minimum und Maximum und 5., 50. (Median) und 95. Perzentil. Sofern eine statistische Darstellung der Daten wegen zu geringer Stichprobenzahlen nicht möglich ist, wird eine summarische Aufstellung der Messwerte angegeben.

Die Darstellung der drei nach Anderson-Darling besten Anpassungen der Daten mit @RISK wird in Form der Verteilungsfunktionen und als graphische Darstellung (inkl. Eingabedaten) präsentiert. Sofern die log-normale Verteilung nicht unter den drei besten Anpassungen ist, wird sie zusätzlich angegeben. Für die Expositionsschätzung wird immer die am besten angepasste Verteilung verwendet.

Eine *systematische* Schätzung der Exposition mit DINP durch Lebensmittelverzehr ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht möglich.

4.3.2 Daten zum Lebensmittelverzehr

4.3.2.1 VELS-Studie: Kinder im Alter von 0,5 bis unter 5 Jahren

Die Verzehrsstudie zur Ermittlung der Lebensmittelaufnahme von Säuglingen und Kleinkindern (VELS-Studie) für die Abschätzung eines akuten Toxizitätsrisikos durch Rückstände von Pflanzenschutzmitteln wurde mit dem Ziel durchgeführt, die verzehrten Lebensmittelmengen von Kindern im Alter von 6 Monaten bis unter 5 Jahren vollständig zu erfassen. Dazu wurden von den Eltern zweimal 3-Tage-Wiege-/Schätzprotokolle im Zeitraum Juni 2001 bis September 2002 geführt. Die Studie umfasste insgesamt 816 Kinder, bei 745 lagen vollständige Datensätze vor, die der Auswertung zugeführt wurden. Die protokollierten Verzehrdaten wurden mit Hilfe von zwei speziell für das Projekt entwickelten PC-Programmen und einem auf die Studie abgestimmten VELS-Lebensmittelschlüssel identifiziert und kodiert (Banasiak et al. 2005).

Da die erhobenen Daten der Bewertung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in frischen Lebensmitteln dienen sollten (siehe Rückstands-Höchstmengen), wurden die verzehrten Lebensmittel und Speisen in ihre Grundbestandteile aufgeschlüsselt. Das hat zur Folge, dass verarbeitete Lebensmittel, wie z. B. Brot/Brötchen, nicht vorkommen. Für die vorliegende Betrachtung mussten die Lebensmittelgruppen dieser Studie erheblich den für die NVS II-Daten gebildeten angepasst werden (siehe oben in Kapitel 4.1.3.2, Tabelle 6), so dass in die Expositionsschätzung auf Basis von VELS nur 19 Lebensmittelgruppen statt 37 einfließen.

4.3.2.2 EsKiMo-Studie: Kinder im Alter von 6-17 Jahren

Die EsKiMo-Studie (Ernährungsmodul im Kinder- und Jugendgesundheitssurvey (KiGGS)) wurde durchgeführt, um aktuelle, repräsentative und umfassende Informationen über die Ernährungssituation von 6- bis 17-Jährigen zu erhalten. Die Erhebungsphase dieser Studie lief von Januar bis Dezember 2006. Bei den 6- bis 11-Jährigen wurden von den Eltern 3-Tage-Verzehrprotokolle geführt. Die Jugendlichen im Alter von 12-17 Jahren wurden mithilfe des Programms DISHES in persönlichen Interviews zum üblichen Lebensmittelverzehr der letzten vier Wochen befragt. In der EsKiMo-Studie wurden 1248 Jungen und 1258 Mädchen im Alter von 6 bis 17 Jahren auf ihre Ernährungsgewohnheiten untersucht (Mensink et al. 2007a). Für die auf dieser Studie beruhende Expositionsschätzung mussten die Lebensmittelgruppen nur leicht den für die NVS II-Daten vorgenommenen angepasst werden (siehe oben in Kapitel 4.1.3.2, Tabelle 6), wobei in die Expositionsschätzung auf Basis von EsKiMo nur 25 statt 37 Lebensmittelgruppen eingehen. Dabei kam es vor, dass Lebensmittelgruppen mit niedrigen DEHP-Gehalten, aber hohem Verzehr, mit Lebensmitteln, die hohe DEHP-Gehalte, aber geringe Verzehrsmenge aufwiesen, zusammengefasst wurden (Beispiel Milch und Milchprodukte).

4.3.2.3 Nationale Verzehrsstudie II (NVS II): 14 bis 80 Jahre

Die verwendeten Verzehrsdaten sind im Rahmen der Nationalen Verzehrsstudie II (NVS II) vom Max Rubner-Institut erhoben wurden. Die NVS II ist die zurzeit aktuelle repräsentative Studie zum Verzehr der deutschen Bevölkerung. Die Studie, bei der etwa 20.000 Personen im Alter zwischen 14 und 80 Jahren mittels drei verschiedener

Erhebungsmethoden (Dietary History, 24 h-Recall und Wiegeprotokoll) befragt wurden, fand zwischen 2005 und 2006 in ganz Deutschland statt (MRI 2008, 2009). Die Auswertungen beruhen auf Daten der Dietary History-Interviews der Nationalen Verzehrstudie II (NVS II), die mit Hilfe des Programms „DISHES 05“ erhoben wurden. Mit der Dietary History-Methode wurden 15.371 Personen befragt und retrospektiv ihr üblicher Verzehr der letzten vier Wochen erfasst. Sie liefert gute Schätzungen für die langfristige Aufnahme von Stoffen, wenn Lebensmittel in allgemeinen Kategorien zusammengefasst werden oder Lebensmittel betrachtet werden, die einem regelmäßigen Verzehr unterliegen.

Bei der Befragung wurden auch Gerichte erfasst und anhand von BLS-Kodierungen festgehalten. Da es schwierig ist, eine Datenbasis für den DEHP-Gehalt in Gerichten zu erstellen (extrem variable Zusammensetzung), werden die Verzehrangaben in der Form verwendet, dass die Gerichte über BLS-eigene Rezepte in die einzelnen Bestandteile und Zutaten aufgeschlüsselt und auf die übrigen Gruppen verteilt angegeben werden (Abbildung 7). Dabei blieben einige Gruppierungen mit zusammengesetzten Lebensmitteln wie Wurst, Kuchen, Brot erhalten und können den Beitrag verarbeiteter Lebensmittel zur Exposition abbilden. Diese Form der Verzehrdaten sind im Rahmen des vom BMU finanzierten Projektes LExUKon⁶ erstellt worden und konnten freundlicherweise übernommen werden.

⁶ LExUKon-Projekt: Lebensmittelbedingte Aufnahme von Umweltkontaminanten – Datenaufbereitung zur Unterstützung und Standardisierung von Expositionsschätzungen auf Basis der nationalen Verzehrstudie II“

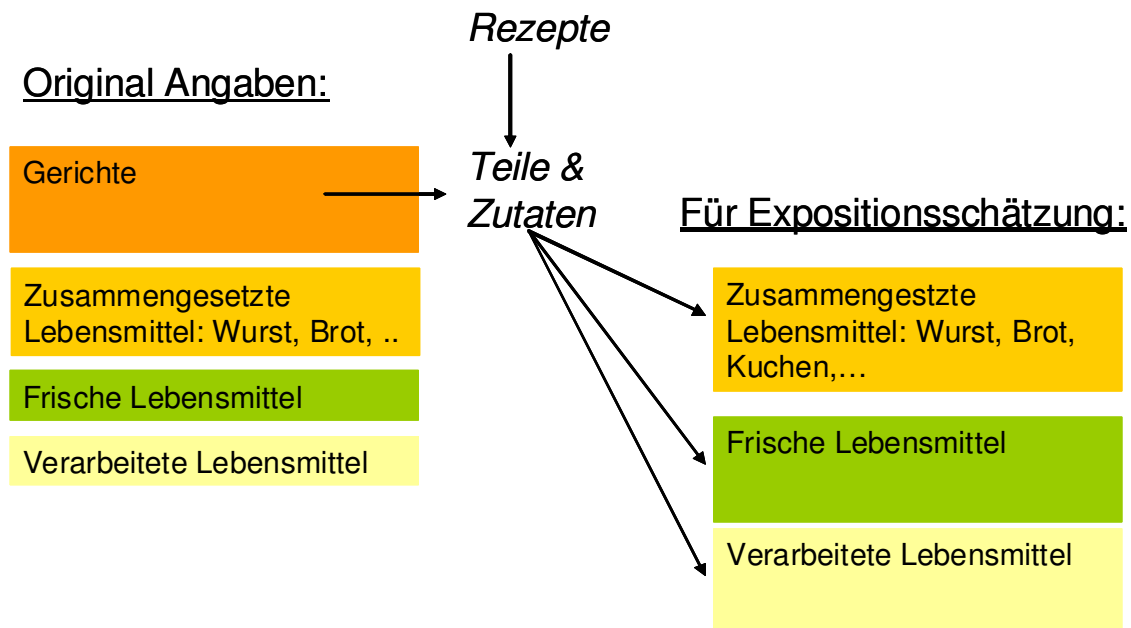


Abbildung 7: Aufschlüsselung der Gerichte der NVS II

Einzelne Lebensmittel, die im starken Maße in Gerichten Verwendung finden, sind bei dieser Variante dann mit erhöhtem Verzehr belegt, in der Schätzung aber nicht entsprechend berücksichtigt. Im Falle von Mehl, das für sich allein nicht verzehrt wird, ist dabei der gesamte Verzehranteil aus der Verwendung für Gerichte bedingt. Andererseits handelt es sich nicht um den gesamten Mehlverbrauch, da auch in Brot, Teigwaren und Kuchen Mehl enthalten ist. Dies trifft auch für Eier, Milch, Butter/Margarine, Obst zu, die ihrerseits als Zutaten in Feinbackwaren vorkommen können, Feinbackwaren sind als Lebensmittelgruppe berücksichtigt. Für das Schätzergebnis bedeutet das, dass die DEHP-Aufnahme der individuellen Lebensmittel unterschätzt wird, was im Gesamtergebnis aber durch das Ergebnis der Feinbackwaren „ausgeglichen“ wird.

Die statistischen Kenngrößen der dem BfR vom MRI zur Verfügung gestellten Verzehrdaten sind im Anhang aufgeführt. Wie für die Messdaten werden Minimum, Maximum, Mittelwert mit Standardabweichung sowie 5., 50., und 95. Perzentil aufgelistet. Außerdem sind die Ergebnisse mit Verteilungsfunktion und beschreibender Statistik der angepassten Verteilungen sowie deren graphische Darstellung enthalten.

4.3.3 Expositionsparameter: Körpergewicht

4.3.3.1 Kinder und Jugendliche

Als Körpergewichte wurden ausschließlich die in den jeweiligen Studien angegebenen individuellen Gewichte verwendet.

VELS-Studie: In Aufnahmeschätzungen auf Basis der angegebenen Lebensmittelgruppen gingen individuelle Verzehrsmengen bezogen auf individuelle Körpergewichte dieser Studie ein.

EsKiMo-Studie: Bei dieser Studie wurden die mittleren Verzehrsmengen der betrachteten Lebensmittelgruppen auf die mittleren Körpergewichte der entsprechenden Altersgruppe bezogen.

Für Schätzungen, bei denen keine Körpergewichte angegeben sind, wurden Standardwerte aus der Datenbank RefXP (2010) bzw. dem AUH-Bericht (1995) verwendet.

4.3.3.2 Erwachsene

In der NVS II wurden für 14.468 Personen von 15.371 ab 14 Jahren in den Studienzentren Messungen des Körpergewichtes vorgenommen. Für 846 Personen wurden die im Interview erfolgten Selbstangaben nach Plausibilitätsprüfung als Schätzwert für das Körpergewicht direkt oder angepasst übernommen. Für die verbleibenden 57 Personen wurden in Anlehnung an die „Hot-Deck“-Methode (Little & Rubin 2002) die Werte der gesamten Stichprobe nach Geschlecht, Altersgruppen, sozialer Schicht und Schwangerschaftstrimester stratifiziert und aufsteigend nach der errechneten Kalorienaufnahme sortiert. Der jeweils „ähnlichste Nachbar“ der entstehenden Teilstichproben wurde als Ersatzwert für die fehlenden Angaben zum Körpergewicht gewählt. Für Aufnahmeschätzungen wurden individuelle Verzehrsmengen der angegebenen Lebensmittelgruppen bezogen auf individuelle Körpergewichte verwendet.

4.4 Schätzung der Exposition

4.4.1 Deterministische Schätzung

Basis für die deterministische Schätzung sind die arithmetischen Mittelwerte der Verzehrsmengen pro kg Körpergewicht (KG) der beschriebenen Lebensmittelgruppen und die arithmetischen Mittelwerte und Mediane der Kontaminationswerte. Da die Kontaminationswerte der Lebensmittelgruppen einer rechtsschiefen Verteilung unterliegen, sind die Medianwerte kleiner als die Mittelwerte, was sich in den Schätzergebnissen niederschlägt. Die Werte unterhalb der Nachweis⁷- bzw. Bestimmungsgrenze⁸ sind als halber Wert dieser Grenze eingegangen (Middle Bound-Konzept). Aufgrund der starken Heterogenität der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen war es nicht möglich, für eine gesamte LM-Gruppe deren Bandbreite zu beschreiben. Außerdem lagen nur wenige Messergebnisse zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze. Daher wurde der höchste angegebene Wert der Nachweisgrenze für die nicht-messbaren Proben verwendet.

Wie bereits in Kapitel 4.1.3.2 beschrieben, war es schwierig, die Daten von VELS den auf Basis der NVS II gebildeten Lebensmittelgruppen zuzuordnen. Es kommt vor, dass einige Kontaminationsdaten keine Entsprechung in den Lebensmittelgruppen finden und Gruppen von VELS nicht mit denen der anderen beiden Verzehrsstudien übereinstimmen. Um für Kinder von 0,5 bis unter 5 Jahren Ergebnisse zu erhalten, wurde zwar eine deterministische Schätzung durchgeführt, die mit großer Unsicherheit behaftet ist. Auf eine probabilistische Schätzung wurde aber verzichtet, da diese weder zu Erkenntnisgewinn noch zur Verringerung der Unsicherheit geführt hätte.

Anders ist die Situation bei den EsKiMo-Daten. Die Verzehrsdaten wurden der Publikation von Mensink et al. (2007a, 2007b) entnommen, in der sie in aggregierter Form vorliegen. Damit konnte zwar eine deterministische, jedoch keine probabilistische Expositionsschätzung durchgeführt werden.

⁷ Nachweisgrenze: Wert eines Messverfahrens, bis zu dem die Messgröße gerade noch zuverlässig nachgewiesen werden kann (ja/nein Entscheidung).

⁸ Bestimmungsgrenze: kleinste Konzentration eines Analyten, die quantitativ mit einer festgelegten Präzision bestimmt werden kann.

Die Daten der NVS II liegen sowohl in gewichteter wie in ungewichteter Form vor. Die Wichtung wurde vorgenommen, um repräsentative Daten für die deutsche Bevölkerung zu erhalten. In der vorliegenden Betrachtung wurde jedoch mit den ungewichteten Verzehrdaten gearbeitet, da bei der Gegenüberstellung der statistischen Kennwerte der gewichteten und ungewichteten Verzehrdaten lediglich geringe Differenzen festgestellt werden konnten. Dies beruht auf der starken Aggregation diverser Einzel-lebensmittel zu Gruppen.

4.4.2 Probabilistische Schätzung und Verteilungsanpassung

Die probabilistische Schätzung der Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Lebensmitteln wurde wie im Kapitel 3.4 beschrieben durchgeführt.

Lebensmittelverzehr

Für 15.371 Personen lagen für jede Lebensmittelgruppe Verzehrsmengen pro individuellem Körpergewicht vor, von denen die Werte größer Null an eine der oben angegebenen Verteilungen angepasst wurden. Die Verteilung der Verzehrsmengen für die deutsche Bevölkerung wurde wie folgt formuliert:

$$Verz_{LM} = RiskVert_{ang} * RiskDiskrete(\{0;1\} : \{nV : V\}) \quad \text{Gl. 2}$$

wobei $RISKVert_{ang}$ die angepasste Verteilungsfunktion für den Verzehr und nV und V den Anteil der Nicht-Verzehrer bzw. Verzehrer des jeweiligen Lebensmittels angeben. Wenn z. B. von 15.371 Personen 3.210 nicht angaben, das entsprechende Lebensmittel verzehrt zu haben, multipliziert das Programm das Ergebnis der Schätzung 3.210-mal mit Null für die Nicht-Verzehrer bzw. 12.161-mal mit eins für die Verzehrer.

Gehalte von DEHP und DINP in Lebensmitteln

Für die meisten Lebensmittelgruppen lagen für Messungen von DEHP und DINP in Lebensmitteln stark heterogene Werte, oft mit geringer Stichprobenzahl vor, die noch nicht einmal eine „akzeptable“ Anpassung (Kapitel 3.5) ermöglichten. Aus diesem Grunde wurden Dreiecksverteilungen definiert. Die Begründung wird jeweils bei den Ergebnissen zur betreffenden Lebensmittelgruppe angegeben.

Die Verteilungen der Messwerte von DEHP und DINP in Lebensmitteln oder Hausstaub wurden nach folgender Vorgehensweise im Modell eingesetzt.

Anpassungsmodell 1: Alle Werte liegen oberhalb der NWG und werden mit Hilfe des best-fit Tools von @RISK angepasst. Bei bis zu zwei Werten unterhalb der NWG wurden diese auf NWG/2 gesetzt und in die Simulation mit einbezogen. Sofern mehrere Werte unterhalb der NWG liegen, wird Modell 2 angewendet. Dem Modell 1 wird in Abhängigkeit von der Zahl der Gehaltswerte eine geringe Modellunsicherheit beigemessen. Für die Anpassungen der Verzehrdaten aus der NVS II wurde nur dieses Anpassungsmodell verwendet. Das Modell 1 für die Verteilung der Gehalte lautet:

$$Konz = RiskVert_{ang} \quad \text{Gl. 3}$$

Anpassungsmodell 2: Es liegen Werte unterhalb der NWG vor. In diesem Fall werden die Werte oberhalb NWG mit Hilfe des best-fit Tools von @RISK angepasst und an dem Wert der Nachweisgrenze links trunziert. Sofern die Anpassung nicht gelingt, wird Modell 3 angewendet. Für den Bereich Null bis zur Nachweisgrenze wird eine Gleichverteilung angenommen. Für die Simulation der Messdaten wird eine Verteilung definiert, die sich aus der angepassten Verteilung der Werte größer der NWG und einer Gleichverteilung für die Werte kleiner der NWG zusammensetzt. Dabei werden die Werte aus dieser kombinierten Verteilung im Verhältnis der Werte unter und oberhalb der NWG (bei Daten der NVS II Nicht-Verzehrer und Verzehrer) unter Verwendung einer diskreten Verteilung gezogen, die in diesem Verhältnis jeweils eine 0 oder 1 generiert. Bei verschiedenen Nachweisgrenzen wird ein mittlerer Wert geschätzt. Modell 2 ist bei ausreichender Zahl von Messdaten mit geringer Modellunsicherheit behaftet, die aber bei geringer Probenzahl höher sein kann. Daten aus der NVS II werden nicht trunziert. Die Ziehung der Zufallszahlen wird entsprechend des Verhältnisses Verzehrer/Nicht-Verzehrer vorgenommen. Das Modell der Verteilung des Gehaltes lautet:

$$Konz = RiskDiskrete(\{> NWG :< NWG\} : \{1 : 0\}) * RiskVert_{Geh} + (1 - RiskDiskrete(\{> NWG :< NWG\} : \{1 : 0\})) * RiskUniform(0 : NWG) \quad \text{Gl. 4}$$

Dabei kennzeichnet „>NWG“ den Anteil der Werte oberhalb der Nachweisgrenze, „<NWG“ den Anteil unterhalb der Nachweisgrenze. Die Summe ergibt 1. Die Gesamtverteilung ergibt sich aus dem Anteil unterhalb NWG, der als Gleichverteilung definiert ist. Dabei ist der minimale Wert 0, und der maximale Wert entspricht dem Wert der NWG. Der Bereich der Werte oberhalb der Nachweisgrenze wird durch die angepasste Verteilung $RiskVert_{Geh}$ dargestellt. Das Programm multipliziert anteilig der Werte ober- bzw. unterhalb NWG die Werte der Verteilung mit 1 bzw. 0.

Anpassungsmodell 3: Es kann keine übliche Verteilung abgeleitet werden. Hier wird eine Dreiecksverteilung definiert. Alle Dreiecksverteilungen werden durch einen unteren (Minimum) und oberen (Maximum) Wert gekennzeichnet, sowie einen Modalwert, der den höchst wahrscheinlichen Wert dazwischen angibt. Dieser Wert muss nicht mit einem eventuell aus den Werten errechneten Modalwert übereinstimmen. Dieses Modell ist wegen unzureichender Datenbasis mit der höchsten Unsicherheit behaftet. Die Dreiecksverteilung wird vor allem dann angewendet, wenn die Stichprobenzahl kleiner als zehn ist. Das Anpassungsmodell lautet:

$$Konz = RiskTriang(0; Mode; Max)$$

Gl. 5

Der minimale Wert dieser Verteilung ist üblicherweise mit „Null“ definiert, der maximale Wert durch den maximalen Messwert, und der Modalwert empirisch aufgrund der vorhandenen Daten. Der Modalwert kann auch durch die Nachweisgrenze vorgegeben sein. Die Einzelheiten finden sich im Anhang.

Anpassungsmodell 4: Vorgehen bei Messdaten, die nicht einer Verteilung angepasst wurden. Dieses Vorgehen wurde in zwei Fällen angewendet.

1) Es konnten Messdaten identifiziert werden, die sich der systematischen Betrachtung entzogen. Gründe hierfür liegen zum einen darin, dass es sich um Lebensmittel handelt, die von einer geringen Personenzahl nur selten verzehrt werden und zum anderen darin, dass es sich um einzelne Lebensmittel mit z. T. sehr weiter Spannbreite von DEHP- und DINP-Gehalten handelt. Hier wurde der individuelle Gehalt mit der Verteilung des jeweiligen Verzehrs multipliziert.

2) Das Anpassungsmodell 4 wurde als Alternativmethode zur Bestätigung der Ergebnisse aus Modell 1-3 an zwei Beispielen angewendet, um zu zeigen, dass die mögliche Korrelation zwischen Verzehr und Gewicht nicht zu einer Verfälschung des Ergebnisses führt. Für die LM-Gruppen Milch und Getreideprodukte wurden die 15.371 Einzelverzehrsmengen mit den Verteilungen der jeweiligen Gehalte multipliziert. Die jeweiligen Modellformulierungen sind in den entsprechenden Kapiteln dargestellt.

4.4.3 Simulationen und Ergebnisdarstellung

Die Berechnungen wurden mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation durchgeführt, wobei insgesamt 100 Simulationen mit jeweils 500 Iterationen realisiert wurden. Jede der Iterationen wurde durch Wahl unterschiedlicher Zufallszahlen gestartet. Die Voreinstellungen des @RISK Tools sind in Abbildung 8 angezeigt. Dabei wird jede der 100 Simulationsläufe mit einer zufällig ausgewählten Zahl gestartet, was zu 100 unterschiedlichen Ergebnissen führt. Die Rechnung berücksichtigt das Verhältnis der Verzehrer und Nicht-Verzehrer dadurch, dass entsprechend dem Anteil der Nichtverzehrer der Wert 0 in die Gleichung eingesetzt wird. Da die Nationale Verzehrsstudie repräsentativ für die Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland ist, kann hierdurch die Exposition der deutschen Bevölkerung ab 14 Jahren abgebildet werden. Die Verzehrsdaten sind dabei auf die jeweils individuellen Körpergewichte bezogen, um Unsicherheiten zu vermeiden, die durch eine mögliche Korrelation des Körpergewichtes mit dem Verzehr der Lebensmittel entstehen können. Bei dem hier gewählten Verfahren wird außerdem angenommen, dass es sich bei dem Verzehr der Lebensmittel und dem Gehalt von DEHP in den Lebensmitteln um zwei unabhängige Variablen handelt.

Abbildung 8: Startbedingungen der Verteilungsanpassung der Verzehrs- und Gehaltsdaten von DEHP in Lebensmitteln

Das Ergebnis dieser Berechnung ergibt u. a. die statistischen Kenngrößen der Variabilität der Verteilung der Expositionsschätzung. Zur Darstellung werden das 5. und 95. Perzentil sowie Median und arithmetischer Mittelwert angegeben. Für den Fall, dass keine Verteilungsanpassung der Messdaten vorgenommen wurde, wurden diese individuellen Konzentrationen mit den Verteilungen des Verzehrs der jeweiligen Lebensmittel entsprechend multipliziert. Als Ergebnis wird für jedes betrachtete Einzel-lebensmittel eine Verteilung präsentiert.

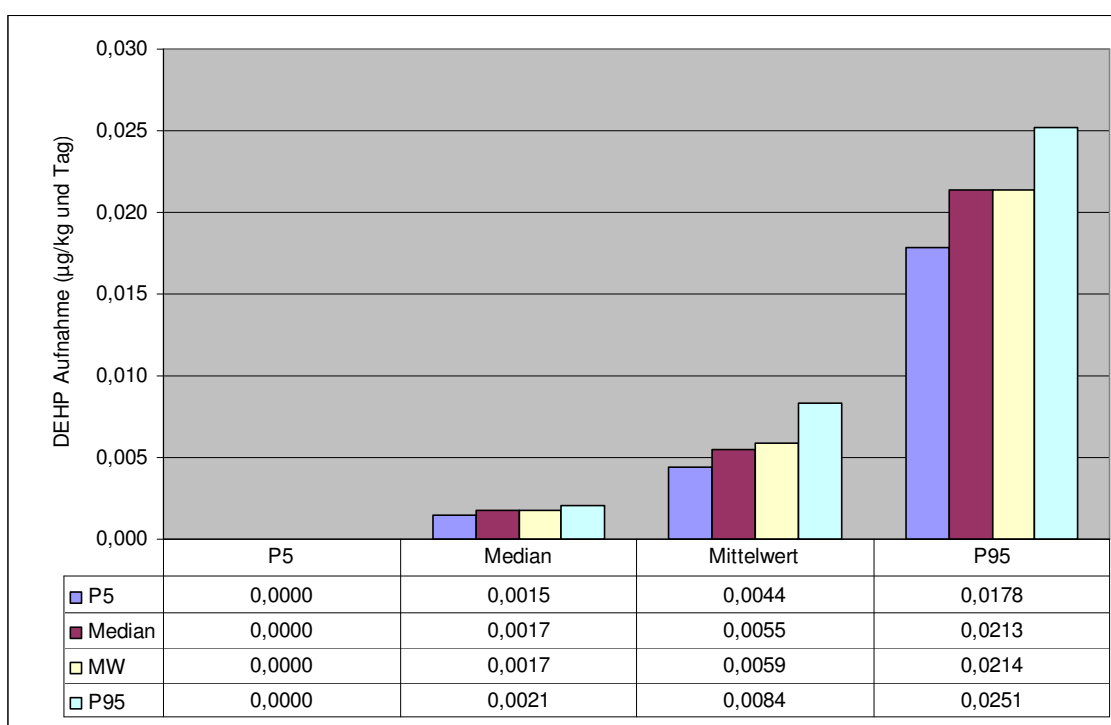


Abbildung 9: Schätzergebnis einer probabilistischen Expositionsschätzung

Abbildung 9 stellt als Beispiel das Ergebnis für die Schätzung der Aufnahme durch Verzehr von Mineralwasser dar. Die Datentabelle zeigt die Schätzergebnisse und deren Schwankungsbreite (5. bis 95. Perzentil). Letzteres entspricht einem 90 % Vertrauensbereich. Bei diesem Schätzergebnis ist auch der für diese Daten typische Unterschied von Median und Mittelwert festzustellen, der die rechtsschiefe Verteilung charakterisiert und für alle Lebensmittelgruppen mit unterschiedlichem Ausmaß durchgängig beobachtet wird.

5 Ergebnisse zur Lebensmittelexposition

Im nachfolgenden Kapitel wird die Expositionsschätzung von DEHP durch Lebensmittel dargestellt. Zunächst werden die Ergebnisse der deterministischen Aufnahmeschätzung für Kinder und Erwachsene aufgeführt. Es schließen sich die Erläuterungen zu den Ergebnissen der probabilistischen Schätzung an. Letztere erfolgt für jede individuelle Lebensmittelgruppe inklusive einer Unsicherheitsanalyse, die sich auf die Unsicherheit der Messdaten und die damit verbundene Unsicherheit der (deterministischen und probabilistischen) Schätzung bezieht. Die Unsicherheiten der Verzehrdaten werden im Anschluss gemeinsam für alle Gruppierungen diskutiert.

5.1 Einfluss von Fettgehalt auf die DEHP-Konzentration

Fetteiche Lebensmittel können grundsätzlich höhere Gehalte an Phthalaten aufweisen als fettarme oder nahezu fettfreie Lebensmittel. Dieser Zusammenhang ist beispielhaft für Milchprodukte in Abbildung 10 dargestellt, bei der sowohl Fett- als auch DEHP-Gehalte von 164 Einzelwerten aus 10 Literaturstellen der Jahre 1990 bis 2005 in logarithmierter Form aufgetragen wurden. Die Daten umfassen europäische und kanadische Produkte. Der Korrelationskoeffizient der logarithmierten Werte beträgt 0,79 und zeigt daher einen Zusammenhang zwischen Fett- und DEHP-Gehalt auf. Der DEHP-Gehalt wird aber nicht nur vom Fettgehalt, sondern z. B. auch von weiteren Lebensmittel- sowie Kunststoff- und Geräte-Eigenschaften und dem Eintrag aus der Umgebung/Umwelt beeinflusst.

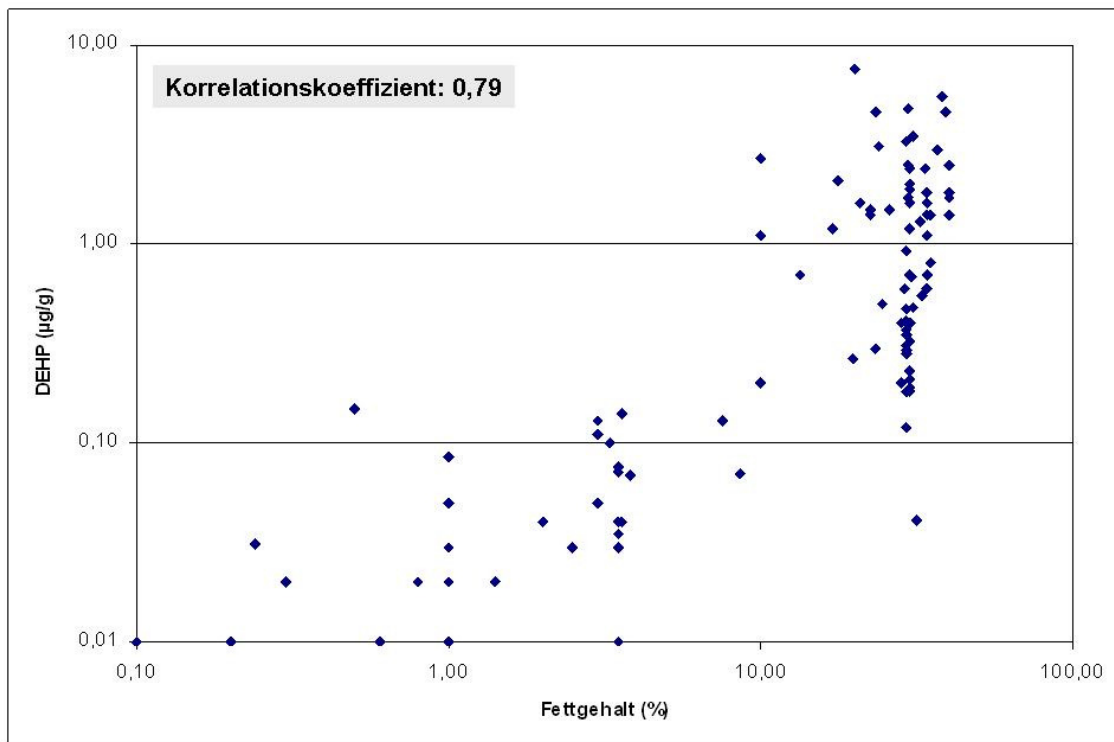


Abbildung 10: Milch und Milchprodukte (Milch, Joghurt, Sahne, Käse u. a.): Darstellung von 164 Einzelwerten aus 10 Literaturstellen aus den Jahren 1990-2005, europäische und kanadische Produkte. Die Zahlen stellen die Zehner-Logarithmen der Messwerte dar. Der Korrelationskoeffizient wurde für die logarithmierten Daten berechnet

5.2 Ermittlung der DEHP-Aufnahme bei Kindern im Alter von 0,5 bis unter 5 Jahren (VELS)

In Tabelle 9 sind die deterministischen Schätzergebnisse für die DEHP-Aufnahme bei Kindern im Alter von 0,5 bis unter 2 Jahren auf Basis der Verzehrsdaten von VELS dargestellt. Tabelle 10 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für Kinder ab 2 bis unter 5 Jahre. Lebensmittelgruppen mit den höchsten Anteilen am Gesamtergebnis, das sich als Summe der Aufnahmewerte über 19 Gruppen ergibt, sind fett markiert.

Lebensmittel (19 LM-Gruppen)	Verzehrs- menge	DEHP-Gehalt		DEHP-Aufnahme		
	MW	MW	Median	MW-basiert		Median- basiert
	[g/(kgKGd)]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/(kgKGd)]	[%]	[µg/(kgKGd)]
Butter	0,41	3,47	3,00	1,44	9,49	1,24
Eier	0,65	0,24	0,17	0,15	1,01	0,11
Fisch	0,18	0,30	0,10	0,06	0,36	0,02
Fleisch	1,17	0,43	0,05	0,50	3,32	0,06
Fleischerzeugnisse	0,92	0,53	0,23	0,49	3,21	0,21
Gemüse	7,56	0,18	0,10	1,33	8,82	0,76
Getreide, Getreideerzeugnisse	5,59	0,53	0,05	2,95	19,51	0,30
Gewürze	0,05	1,77	1,47	0,09	0,58	0,07
Käse	0,36	2,16	1,30	0,79	5,21	0,47
Quark / Frischkäse	0,88	0,80	0,70	0,70	4,65	0,62
Kartoffeln	2,95	0,08	0,10	0,24	1,60	0,29
Margarine	0,16	2,02	1,10	0,33	2,20	0,18
Milch	17,88	0,04	0,03	0,70	4,60	0,54
Rahm	0,28	1,14	1,19	0,32	2,09	0,33
Obst einschl. Säfte (ohne Schalenfrüchte)	23,44	0,08	0,03	1,95	12,90	0,59
Schalenfrüchte	0,09	3,23	0,77	0,29	1,91	0,07
Ölsaaten & pflanzl. Fette	1,24	2,15	0,50	2,67	17,63	0,62
Wasser	42,96	0,003	0,0002	0,14	0,90	0,01
Wein	0,01	0,02	0,02	0,0002	0,001	0,0002
Summe				15,14	100,00	6,48

Tabelle 9: Deterministische Schätzung der Aufnahme von DEHP bei 0,5- bis 2-jährigen Kindern (n = 153). Die aus der Literatur ermittelten Konzentrationen wurden an die LM-Kategorien der VELS-Studie adaptiert

Lebensmittel (19 LM-Gruppen)	Verzehrs- menge	DEHP-Gehalt		DEHP-Aufnahme		
	MW	MW	Median	MW-basiert		Median- basiert
	[g/(kgKGd)]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/(kgKGd)]	[%]	[µg/(kgKGd)]
Butter	0,55	3,47	3,00	1,92	13,27	1,66
Eier	1,10	0,24	0,17	0,26	1,79	0,18
Fisch	0,34	0,30	0,10	0,10	0,71	0,03
Fleisch	1,36	0,43	0,05	0,59	4,05	0,07
Fleischerzeugnisse	1,46	0,53	0,23	0,78	5,36	0,33
Gemüse	4,80	0,18	0,10	0,85	5,86	0,48
Getreide, Getreideerzeugnisse	5,55	0,53	0,05	2,93	20,26	0,30
Gewürze	0,04	1,77	1,47	0,07	0,46	0,06
Käse	0,52	2,16	1,30	1,12	7,75	0,67
Quark / Frischkäse	0,88	0,80	0,70	0,70	4,83	0,61
Kartoffeln	2,48	0,08	0,10	0,20	1,40	0,25
Margarine	0,21	2,02	1,10	0,42	2,89	0,23
Milch	14,46	0,04	0,03	0,56	3,90	0,43
Rahm	0,45	1,14	1,19	0,51	3,50	0,53
Obst einschl. Säfte (ohne Schalenfrüchte)	23,43	0,08	0,03	1,95	13,50	0,59
Schalenfrüchte	0,15	3,23	0,77	0,48	3,32	0,11
Ölsaaten & pflanzl. Fette	0,44	2,15	0,50	0,95	6,55	0,22
Wasser	27,33	0,003	0,0002	0,09	0,60	0,01
Wein	0,01	0,02	0,020	0,0002	0,001	0,0002
Summe				14,47	100,00	6,76

Tabelle 10: Deterministische Schätzung der Aufnahme von DEHP bei 2- bis 5-jährigen Kindern (n = 432). Die aus der Literatur ermittelten Konzentrationen wurden an die LM-Kategorien der VELS-Studie adaptiert

Beide Altersgruppen (6 Monate bis 2 Jahre bzw. 2 bis 5 Jahre) liefern Ergebnisse, die bei Heranziehen des arithmetischen Mittelwerts der DEHP-Gehalte zwischen 14 und 15 µg/kg KG und Tag und beim entsprechenden Median etwa bei 6 bis 7 µg/kg KG und Tag liegen. In der Gruppe der Kinder im Alter zwischen 6 Monaten und 2 Jahren machen Getreide, Getreideerzeugnisse (ca. 20 %), Ölsaaten und pflanzliche Fette (ca. 18 %), Obst (ca. 13 %), Butter und Gemüse (jeweils ca. 9 %) sowie Käse (ca. 5 %)

die Gruppen mit den höchsten Anteilen aus. Bei den 2- bis 5-Jährigen sind es die Gruppen Getreide, Getreideerzeugnisse (ca. 20 %), Obst und Butter (jeweils ca. 13 %), Käse (ca. 8 %), Ölsaaten und pflanzliche Fette (ca. 7 %) sowie Gemüse (ca. 6 %) und Fleischerzeugnisse (ca. 5 %).

Beide Altersgruppen unterscheiden sich nicht in ihrem DEHP-Aufnahmewert, jedoch differieren die einzelnen Lebensmittelgruppen in ihren Anteilen am Gesamtwert.

5.3 Aufnahmeschätzung bei Kindern im Alter von 6 bis 17 Jahren (EsKiMo)

Beispielhaft für Aufnahmeschätzungen für DEHP bei Kindern im o. g. Alter sind in Tabelle 11 die Ergebnisse bei 15- bis 17-jährigen männlichen Jugendlichen angegeben. Die Verzehrdaten beziehen sich dabei auf die Ergebnisse der EsKiMo-Studie. Für die anderen Altersgruppen finden sich die Schätzergebnisse im Anhang.

Das Schätzergebnis dieser Bevölkerungsgruppe wird von den Würzsoßen (Mayonaisen, Ketchup etc.) dominiert. Auf die Bedeutung dieser LM-Gruppe wird weiter unten noch ausführlich eingegangen. Weitere markante Beiträge liefern Milchprodukte, Brot und Backwaren, Kuchen mit jeweils 7 bzw. 6 %.

Ein Vergleich der Schätzergebnisse der verschiedenen Altersgruppen weist geschlechtsunabhängig geringfügige altersbedingte Schwankungen der DEHP-Aufnahme auf. Die auf den Mittelwerten der Messdaten basierenden Ergebnisse liegen zwischen 19 und 32 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$, wobei ein altersbedingter Trend bei den auf den Medianen basierten Schätzungen (zwischen 4 und 7 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$) vermutet werden kann. Die mittelwertsbasierte Schätzung ist offenbar durch starke Schwankungen der Messergebnisse beeinflusst. Aufgrund der Schiefe der Verteilung werden hier höhere Ergebnisse geschätzt, die aber einer größeren Unsicherheit aufgrund der Schwankungsbreite unterliegen.

Lebensmittel (25 LM-Gruppen)	Verzehrs- menge	DEHP-Gehalt		DEHP-Aufnahme		
		MW	Median	MW-basiert		Median- basiert
		[g/d]	[µg/g]	[µg/(kgKGd)]	[%]	[µg/(kgKGd)]
Backwaren, Kuchen	51	1,93	0,41	1,41	5,73	0,30
Bier	165	0,02	0,01	0,05	0,21	0,02
Brot	202	0,60	0,17	1,74	7,06	0,49
Eier	28	0,24	0,17	0,09	0,38	0,07
Fisch	14	0,30	0,10	0,06	0,24	0,02
Fleisch	101	0,43	0,05	0,62	2,53	0,07
Wurstwaren	94	0,53	0,23	0,72	2,91	0,31
Gemüse	226	0,18	0,10	0,57	2,32	0,32
Getreide, Früh- stückserealien	94	0,13	0,05	0,17	0,68	0,07
Gewürze, Würzsoßen	55	15,50	0,50	12,25	49,66	0,40
Kaffee, Tee	150	0,07	0,00003	0,15	0,63	0,0001
Käse und Quark	43	1,99	1,01	1,23	4,99	0,62
Kartoffeln	107	0,08	0,10	0,13	0,51	0,15
Limonaden	684	0,02	0,02	0,19	0,78	0,16
Milchprodukte (inkl. Milch)	378	0,33	0,04	1,78	7,23	0,22
Nüsse	4	3,23	0,77	0,19	0,75	0,04
Obst	179	0,06	0,07	0,15	0,60	0,18
Pflanzl. Fette	29	2,14	0,50	0,89	3,62	0,21
Säfte, Nektare	409	0,09	0,02	0,55	2,23	0,11
Spirituosen	20	0,17	0,16	0,05	0,20	0,05
Süßwaren	85	0,37	0,06	0,45	1,83	0,07
Teigwaren	66	0,11	0,12	0,11	0,43	0,12
Tier. Fette	21	3,47	3,00	1,05	4,25	0,91
Wasser	1148	0,003	0,0002	0,05	0,21	0,003
Wein	6	0,02	0,02	0,001	0,01	0,002
Summe				24,67	100,00	4,92

Tabelle 11: Ergebnisse der Aufnahmeschätzung von DEHP über 25 Lebensmittelgruppen in µg/kg KG und Tag bei 15- bis 17-jährigen Jungen

5.4 Erwachsene (NVS II)

Die Schätzung der Aufnahme von DEHP über den Verzehr von Lebensmitteln erfolgte unter Verwendung des Modells in Gleichung 1. Hierzu wurde in mehreren Schritten vorgegangen.

5.4.1 Deterministische Aufnahmeschätzung von DEHP durch Lebensmittelverzehr basierend auf 37 LM-Gruppen

Die DEHP-Aufnahme über den Lebensmittelverzehr für die gesamte deutsche Population wurde auf der Grundlage von 15371 Probanden der NVS II geschätzt. Basis für diese Schätzung sind die mittleren Verzehrsmengen pro kg Körpergewicht (KG) der 37 Lebensmittelgruppen, deren Aggregation in Kapitel 4.1.3 beschrieben ist, sowie Mittelwerte bzw. Mediane der Kontaminationswerte von DEHP. Da die Kontaminationswerte der Lebensmittelgruppen einer rechtsschiefen Verteilung unterliegen, sind die Mediane kleiner als die Mittelwerte, was sich in den Schätzwerten niederschlägt.

Tabelle 12 gibt den Überblick über die Ergebnisse der deterministischen Schätzung bei Personen im Alter zwischen 14 und 80 Jahren. Die Aufnahme über alle betrachteten Lebensmittelgruppen liegt damit bei Verwendung der Medianwerte bei 3,6 µg/kg KG und bei 9,3 µg/kg KG und Tag bei Verwendung der arithmetischen Mittelwerte.

Die höchsten Anteile am Gesamtwert haben die Lebensmittelgruppen Brot/Brötchen, Würzsoßen/Mayonnaise, Butter, Feinbackwaren, Kaffee/Tee und Gemüse, wobei die Würzsoßen eine sehr heterogene Gruppe sowohl hinsichtlich der zusammengefassten Lebensmittel als auch der Kontaminationswerte darstellt, die sich durch eine geringe mittlere Verzehrsmenge pro kg KG und einen hohen mittleren Kontaminationswert auszeichnet. Bei Kaffee/Tee und Gemüse führen dagegen auch bei geringen bzw. nicht nachweisbaren Konzentrationen eher die großen körperlsgewichtsbezogenen Verzehrsmengen zu hohen DEHP-Aufnahmewerten.

Um Risikogruppen zu identifizieren, wurden die Schätzungen nach Alter (14-18, 19-24, 25-34, 35-50, 51-64, 65-80 Jahre) und Geschlecht gruppiert (siehe Tabelle 13 und Anhang), da damit auch typische Verzehrsgewohnheiten abgebildet werden. Dabei ergaben sich basierend auf den mittleren DEHP-Werten Aufnahmewerte zwischen etwa 9 und 12 µg/kg KG und Tag und basierend auf den Medianen Werte um

4 µg/kg KG und Tag. Da in allen Bevölkerungsgruppen die gleichen Kontaminationsdaten verwendet wurden, ergeben sich Differenzen in den Aufnahmewerten durch unterschiedliche körperlsgewichtsbezogene Verzehrsmengen.

Lebensmittel (37 LM-Gruppen)	Verzehrs- menge	DEHP-Gehalt		DEHP-Aufnahme		
	MW	MW	Median	MW-basiert		Median- basiert
	[g/(kgKGd)]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/(kgKGd)]	[%]	[µg/(kgKGd)]
Bier	1,68	0,02	0,01	0,04	0,40	0,01
Brot/Brötchen	2,18	0,60	0,17	1,31	14,06	0,37
Butter	0,23	3,47	3,00	0,79	8,46	0,68
Eier	0,27	0,24	0,17	0,06	0,68	0,04
Erfrischungsgetränke	4,00	0,02	0,02	0,08	0,84	0,07
Feinbackwaren	0,41	1,93	0,41	0,78	8,40	0,17
Fette und Öle, nicht emulgiert	0,14	2,15	0,50	0,31	3,32	0,07
Fisch	0,25	0,34	0,10	0,09	0,92	0,03
Fischerzeugnisse	0,07	0,13	0,10	0,01	0,11	0,01
Fleisch	0,73	0,46	0,05	0,33	3,56	0,04
Hackfleisch	0,07	0,37	0,05	0,03	0,27	0,003
Fleischerzeugnisse	0,61	0,53	0,23	0,32	3,47	0,14
Gemüse	3,59	0,18	0,10	0,63	6,81	0,36
Getreide, Frühstückscerealien	0,36	0,14	0,05	0,05	0,55	0,02
Kaffee, Tee	10,53	0,07	0,00003	0,75	8,09	0,0003
Kartoffeln	1,05	0,08	0,10	0,09	0,93	0,11
Hartkäse	0,08	2,15	1,40	0,16	1,76	0,11
Schnittkäse	0,15	1,17	0,40	0,18	1,88	0,06
halbfester Schnitt- käse, Sauermilchkäse	0,03	4,06	3,10	0,13	1,39	0,1
Weich-, Schmelz-, Koch-, Frischkäse	0,37	0,8	0,70	0,3	3,19	0,26
Margarine	0,13	2,02	1,10	0,27	2,91	0,15
Mehl, Stärke, Grieß	0,21	0,08	0,05	0,02	0,19	0,01
Milch	1,68	0,04	0,03	0,06	0,64	0,04
Milch, fermentiert	1,33	0,06	0,07	0,08	0,90	0,09
Mineralwasser	13,18	0,001	0,0001	0,010	0,10	0,002
Nüsse, Ölsaaten	0,06	3,23	0,77	0,18	1,99	0,04

Lebensmittel (37 LM-Gruppen)	Verzehrs- menge	DEHP-Gehalt		DEHP-Aufnahme		
	MW	MW	Median	MW-basiert		Median- basiert
	[g/(kgKGd)]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/(kgKGd)]	[%]	[µg/(kgKGd)]
Obst	3,62	0,06	0,07	0,21	2,24	0,25
Rahm, saurer Rahm	0,10	1,14	1,19	0,11	1,18	0,11
Säfte, Nektare	1,69	0,09	0,02	0,16	1,71	0,03
Salz, Gewürze	0,03	1,77	1,47	0,06	0,63	0,05
Schokolade u. - erzeugnisse	0,32	0,27	0,08	0,09	0,94	0,03
Spirituosen	0,07	0,17	0,16	0,01	0,12	0,01
Teigwaren	0,37	0,11	0,12	0,04	0,45	0,05
Trinkwasser	2,82	0,01	0,0002	0,01	0,16	0,001
Wein	0,63	0,02	0,02	0,01	0,11	0,01
Würzen, Würzsoßen (Mayonnaise)	0,07	18,16	0,50	1,30	14,02	0,04
Zucker & -waren	0,41	0,61	0,06	0,25	2,64	0,02
Summe				9,31	100,00	3,57

Tabelle 12: Ergebnisse der deterministischen Schätzung der durchschnittlichen Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Lebensmitteln für 14- bis 80-Jährige

Alter in Jahren	Geschlecht	DEHP-Aufnahme [µg/(kg KG d)]	
		MW-basiert	Median-basiert
14-18	männlich	11,60	4,33
	weiblich	9,86	3,72
19-24	männlich	11,38	3,86
	weiblich	9,27	3,47
25-34	männlich	10,09	3,62
	weiblich	9,39	3,51
35-50	männlich	9,42	3,49
	weiblich	9,36	3,57
51-64	männlich	8,74	3,47
	weiblich	8,95	3,54
65-80	männlich	8,50	3,49
	weiblich	8,46	3,47

Tabelle 13: Gegenüberstellung der DEHP-Aufnahme der NVS-Altersgruppen

Bei männlichen Jugendlichen im Alter von 14 bis 18 Jahren ist der Aufnahmewert etwas höher als im Durchschnitt (11,6 versus 9,3 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag), die Lebensmittelgruppen Kaffee/Tee und Gemüse machen einen Anteil von unter 5 % aus. Dagegen werden Erfrischungsgetränke, Säfte/Nektare und Würzsoßen in deutlich höherer Menge verzehrt (etwa doppelt soviel wie gesamt). Junge Männer im Alter zwischen 19 und 24 Jahren liefern ähnliche Angaben wie die männlichen Jugendlichen. In den Altersgruppen 25-34, 35-50 sowie 51-64 Jahre sind es jeweils die gleichen sechs Lebensmittelgruppen, nämlich Brot/Brötchen, Würzsoßen/Mayonnaise, Butter, Feinbackwaren, Kaffee/Tee und Gemüse, die ebenso wie in der Gesamtbevölkerung die höchsten Anteile ausmachen. In der obersten Altersgruppe der Männer trifft das genau so zu, allerdings werden Lebensmittel aus der Gruppe der Würzsoßen in geringeren Mengen verzehrt.

Bei den weiblichen Jugendlichen fallen Milch, Säfte/Nektare, Erfrischungsgetränke, Spirituosen und Würzsoßen/Mayonnaise etwas mehr, Kaffee/Tee, Bier und Wein dagegen etwas weniger ins Gewicht. Die nächsten drei Altersgruppen (19-24, 25-34, 35-50 Jahre) zeigen ähnliche Verzehrsmuster: Der Verzehr von Kaffee/Tee steigt mit dem Alter an, der von Erfrischungsgetränken sowie Säften/Nektaren nimmt ab. Damit gehört Kaffee/Tee zu den 6 Lebensmittelgruppen mit dem höchsten Anteil am Aufnahmewert von DEHP. Frauen in den beiden oberen Altersgruppen nehmen etwas mehr Obst und etwas weniger an Schokoladenerzeugnissen zu sich. Diese Ergebnisse decken sich mit denen aus der EsKiMo-Studie.

Bei der Gegenüberstellung der körpergewichtsbezogenen Verzehrsmengen von Männern und Frauen fällt lediglich Bier auf, dessen Konsum bei Männern im Durchschnitt etwa fünfmal so hoch ist wie bei Frauen. Bei allen anderen Lebensmittelgruppen weichen die entsprechenden Verzehrsmengen nur geringfügig voneinander ab.

Insbesondere wurden die Vegetarier betrachtet, Ergebnisse siehe Tabelle 14. Als solche wurden Personen definiert, die sich selbst als Vegetarier bezeichnen (Selbstangabe zu besonderer Ernährungsweise aus dem CAPI-Interview) und die gleichzeitig ein DISHES-Interview durchgeführt haben (252 Personen). Als Aufnahmewert auf Basis von Mittelwerten bei Verzehr und Kontamination wurden 10,97 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag geschätzt, woran mit rund 25 % die Lebensmittelgruppe Würzsoßen/

Mayonnaise gefolgt von der Gruppe Brot/Brötchen (ca. 12 %), Gemüse, Kaffee/Tee, Feinbackwaren, Butter mit jeweils ca. 8 bzw. 7 % den höchsten Anteil haben.

Lebensmittel (37 LM-Gruppen)	Verzehrs- menge	DEHP-Gehalt		DEHP-Aufnahme		
	MW	MW	Median	MW-basiert		Median- basiert
	[g/(kgKGd)]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/(kgKGd)]	[%]	[µg/(kgKGd)]
Bier	0,85	0,02	0,01	0,02	0,17	0,01
Brot/Brötchen	2,27	0,60	0,17	1,36	12,39	0,38
Butter	0,23	3,47	3,00	0,79	7,21	0,68
Eier	0,25	0,24	0,17	0,06	0,53	0,04
Erfrischungsgetränke	3,97	0,02	0,02	0,08	0,71	0,07
Feinbackwaren	0,44	1,93	0,41	0,84	7,67	0,18
Fette und Öle, nicht emulgiert	0,16	2,15	0,50	0,34	3,11	0,08
Fisch	0,16	0,34	0,10	0,05	0,49	0,02
Fischerzeugnisse	0,02	0,13	0,10	0,003	0,03	0,002
Fleisch	0,07	0,46	0,05	0,03	0,31	0,004
Hackfleisch	0,004	0,37	0,05	0,001	0,01	0,0002
Fleischerzeugnisse	0,02	0,53	0,23	0,01	0,10	0,005
Gemüse	5,44	0,18	0,10	0,96	8,74	0,54
Getreide, Frühstück- cerealien	0,71	0,14	0,05	0,10	0,91	0,04
Kaffee, Tee	12,91	0,07	0,00003	0,92	8,42	0,0004
Kartoffeln	0,94	0,08	0,10	0,08	0,70	0,09
Hartkäse	0,13	2,15	1,40	0,28	2,56	0,18
Schnittkäse	0,16	1,17	0,40	0,18	1,67	0,06
halbfester Schnitt- käse, Sauermilchkäse	0,02	4,06	3,10	0,07	0,62	0,05
Weich-, Schmelz-, Koch-, Frischkäse	0,52	0,8	0,70	0,42	3,78	0,36
Margarine	0,08	2,02	1,10	0,16	1,49	0,09
Mehl, Stärke, Grieß	0,34	0,08	0,05	0,03	0,25	0,02
Milch	1,81	0,04	0,03	0,06	0,59	0,05
Milch, fermentiert	1,31	0,06	0,07	0,08	0,75	0,09
Mineralwasser	13,89	0,001	0,0001	0,01	0,09	0,002
Nüsse, Ölsaaten	0,08	3,23	0,77	0,26	2,40	0,06

Lebensmittel (37 LM-Gruppen)	Verzehrs- menge	DEHP-Gehalt		DEHP-Aufnahme		
	MW	MW	Median	MW-basiert		Median- basiert
	[g/(kgKGd)]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/(kgKGd)]	[%]	[µg/(kgKGd)]
Obst	4,95	0,06	0,07	0,28	2,59	0,35
Rahm, saurer Rahm	0,11	1,14	1,19	0,13	1,17	0,13
Säfte, Nektare	1,65	0,09	0,02	0,15	1,41	0,03
Salz, Gewürze	0,04	1,77	1,47	0,06	0,57	0,05
Schokolade & - erzeugnisse	0,39	0,27	0,08	0,11	0,97	0,03
Spirituosen	0,06	0,17	0,16	0,01	0,10	0,01
Teigwaren	0,57	0,11	0,12	0,06	0,58	0,07
Trinkwasser	5,12	0,01	0,0002	0,03	0,24	0,001
Wein	0,64	0,02	0,02	0,01	0,10	0,01
Würzen, Würzsoßen (Mayonnaise)	0,15	18,16	0,50	2,67	24,59	0,07
Zucker & Zuckerwaren	0,35	0,61	0,06	0,21	1,96	0,02
Summe				10,97	100,00	3,89

Tabelle 14: Aufnahmeschätzung für Vegetarier

Stellvertretend für das Verzehrverhalten der Frauen im gebärfähigen Alter wurde das der 14- bis 50-jährigen Frauen betrachtet. Wie oben beschrieben weicht dieses im Mittel nicht vom üblichen Verzehr der deutschen Gesamtbevölkerung im Alter zwischen 14 und 80 Jahren ab.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die körperbezogenen Verzehrsmengen lediglich geringfügig zwischen den betrachteten Gruppen schwanken, was sich in den nahe beieinander liegenden DEHP-Aufnahmewerten niederschlägt. Somit konnte innerhalb der Bevölkerung im Alter zwischen 14 und 80 Jahren keine dieser Gruppen als Risikogruppe identifiziert werden.

Weiterhin wurden die Daten der beiden LM-Gruppen (Brot/Brötchen, Würzen/Würzsoßen (Mayonnaise)) mit den höchsten Anteilen an der Gesamtaufnahme (Tabelle 12) variiert, um näherungsweise die Aufnahme für markentreue Vielverzehrer darzustellen. Im ersten Schritt wurden bei den Verzehrsmengen die 95. Perzentilen herangezogen,

was dazu führte, dass sich die tägliche Aufnahmemenge von 9,3 auf 13,4 µg/kg KG erhöht. Im zweiten Schritt wurden zusätzlich bei den Gehaltswerten die 95. Perzentilen verwendet, was eine tägliche Aufnahmemenge von ca. 32,4 µg/kg KG ergibt.

Da es bei EsKiMo und NVS II Überschneidungen in den Altersgruppen gibt, bei denen Daten mit der gleichen Methode, nämlich mithilfe von DISHES, erhoben wurden, sind die Ergebnisse annähernd vergleichbar und in Tabelle 15 gegenüber gestellt.

	DEHP-Aufnahme [µg/kg KG und Tag] median-/mittelwertbasiert	
	15-17-Jährige (EsKiMo)	14-18-Jährige (NVS II)
Männliche Jugendliche	4,91 / 24,67	4,33 / 11,60
Weibliche Jugendliche	4,26 / 21,45	3,72 / 9,86

Tabelle 15: Gegenüberstellung der Aufnahmemengen von DEHP bei Jugendlichen auf Basis von EsKiMo und NVS II

Die medianbasierten Ergebnisse zeigen Übereinstimmung; auf der Grundlage der EsKiMo-Daten weisen die mittelwertbasierten Ergebnisse um den Faktor zwei höhere Werte auf. Vermutlich kommt es durch die stärkere Aggregation der LM-Gruppen in der EsKiMo-Studie zu einer Überschätzung, wobei der Median nahezu unverändert bleibt, das arithmetische Mittel hingegen nach rechts verschoben wird.

5.4.2 Deterministische Aufnahmeschätzung von DEHP durch Lebensmittelverzehr basierend auf 10 LM-Gruppen

In einem weiteren Schritt wurde die DEHP-Aufnahme auf Basis von 10 Lebensmittelgruppen geschätzt (Tabelle 16). Dazu wurden die Verzehrsmengen auf individueller Ebene addiert und die Kontaminationswerte zusammengefasst, so dass arithmetisches Mittel und Median ungewichtete Maße darstellen. Der so ermittelte Wert liegt bei ca. 22 auf dem arithmetischen Mittel bzw. bei ca. 3 µg/kg KG und Tag auf dem Median der zusammengefassten Gehaltswerte basierend. Den höchsten Anteil macht die sehr heterogene Gruppe „Sonstige“ mit 41 % aus, in der Süßwaren, Gewürze und Würzsoßen aggregiert sind. Letztere macht in der Betrachtung mit 37 Gruppen den höchsten Anteil aus. Weiterhin auffällig sind Obst & Gemüse mit 21 % sowie Milch & Milchprodukte mit 16 %, wobei Würzsoßen durch hohe Kontaminationswerte, Obst &

Gemüse durch große Verzehrsmengen und Milch & Milchprodukte durch relativ hohe Werte auf beiden Seiten ins Gewicht fallen.

Lebensmittel (10 LM-Gruppen)	Verzehrs- menge	DEHP-Gehalt		DEHP-Aufnahme		
	MW	MW	Median	MW-basiert		Median- basiert
	[g/(kgKGd)]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/(kgKGd)]	[%]	[µg/(kgKGd)]
Eier	0,27	0,24	0,17	0,07	0,29	0,05
Fisch- & Fischerzeugnisse	0,33	0,30	0,10	0,10	0,45	0,03
Fleisch & Fleischerzeugnisse	1,40	0,48	0,16	0,67	3,07	0,22
Milch & Milchprodukte	3,73	0,96	0,19	3,58	16,37	0,71
Fette, Öle	0,50	2,37	0,50	1,19	5,45	0,25
Nichtalkoholische Getränke	30,52	0,01	0,001	0,37	1,67	0,02
alkoholische Getränke	2,38	0,11	0,11	0,27	1,23	0,27
Obst & Gemüse	10,01	0,48	0,06	4,82	22,02	0,60
Getreideerzeugnisse	3,53	0,53	0,05	1,86	8,52	0,19
Sonstige	0,83	10,74	0,50	8,96	40,93	0,42
Summe				21,89	100,00	2,76

Tabelle 16: Ergebnis der deterministischen Aufnahmeschätzung zu DEHP in Lebensmitteln auf der Basis von 10 Lebensmittelgruppen

Im Vergleich zu den Ergebnissen auf 37 Lebensmittelgruppen beruhend ist dieses Ergebnis etwa doppelt so hoch auf Mittelwerten und in der gleichen Größenordnung auf Medianen basierend. Das ist so zu erklären, dass auf der einen Seite Gruppen mit hohen Verzehrswerten und auf der anderen Seite solche mit hohen Kontaminationswerten aggregiert sind, was in der vorliegenden Betrachtung zu höheren Mittelwerten und etwa gleich bleibenden Medianen führt.

5.4.3 Probabilistische Expositionsschätzung

In Tabelle 17 sind die Grundannahmen der probabilistischen Schätzung aufgeführt. Die Tabelle zeigt die verwendeten angepassten oder definierten Verteilungen, die Zahl der Verzehrer und Nicht-Verzehrer sowie die Zahl der Messwerte unterhalb bzw. oberhalb

der Nachweisgrenzen. Der Hinweis auf das Anpassungsmodell liefert darüber hinaus Hinweise auf Unsicherheiten.

Wie bereits oben in Kapitel 4.4.3 ausgeführt, wurden für die Berechnungen jeweils 100 Simulationen mit je 500 Iterationen durchgeführt, wobei für jede Simulation ein neuer Startwert verwendet wurde. Die sich daraus ergebenden 100 Einzelergebnisse werden in Form einer beschreibenden Statistik mit 5. Perzentil, Median, arithmetischem Mittelwert und 95. Perzentil angegeben. Diese Auswahl der Parameter beschreibt die Variation des Schätzergebnisses, charakterisiert die Schiefe der Verteilung und liefert über den Abstand zwischen 5. und 95. Perzentil Informationen über den 90 % Vertrauensbereich des jeweiligen Parameters und damit eine Information über die Unsicherheit.

Das Berechnungsverfahren ist im Folgenden an einem Beispiel (Bier) beschrieben. Anschließend werden die Schätzergebnisse tabellarisch aufgelistet, indem die jeweils ermittelten statistischen Kenngrößen für das 5. Perzentil, Median, Mittelwert und 95. Perzentil aufgeführt werden. Nähere Angaben zu den Ausgangswerten, den Verteilungsanpassungen und der Sensitivität befinden sich im Anhang, Kapitel 2.

5.4.3.1 Gering aggregierte Lebensmittelklassen

Lebensmittel Probenzahl	Verzehr Verteilung Anzahl Verzehrer Anzahl Nicht-Verzehrer	Gehalte Verteilung Anzahl Proben < NWG Anzahl Proben < BG	An- passungs modell
Bier N = 28	RiskPearson6(0,76111;4,953;16,613)	RiskLognorm(0,020632;0,053638; RiskShift(0,0040271))	Modell 2
	15.078	15	
	293	6	
Brot N=12	RiskGamma(2,8492;0,76774)	RiskInvgauss(0,59975;0,13115)	Modell 1
	15.330	0	
	41	0	
Butter N=37	RiskLognorm(0,24572;0,43895)	RiskLoglogistic(0;3,252;2,5386)	Modell 2
	15.310	5	
	61	0	
Eier N=4	RiskGamma(1,4035;0,19524)	RiskTriang(0,01;0,2;0,6)	Modell 3
	15.079	0	
	292	0	

Lebensmittel Probenzahl	Verzehr Verteilung Anzahl Verzehrer Anzahl Nicht-Verzehrer	Gehalte Verteilung Anzahl Proben < NWG Anzahl Proben < BG	An- passungs- modell
Erfrischungs- getränke N=49	RiskWeibull(0,86579;6,9375)	RiskInvgauss(0,023707;0,035667; RiskShift(-0,0040689))	Modell 2
	8205	33	
	7166	0	
Feinbackwaren N=21	RiskPearson6(1,3232;6,1634;1,8715)	RiskPearson6(0,71212;1,3048;1,0378)	Modell 1
	12964	1	
	2.407	0	
Fette und Öle N=163	RiskPearson6(2,8933;11,282;0,50993)	RiskLoglogistic(0;2,4394;1,7172)	Modell 2
	15371	95	
	47	9	
Fisch N=31	RiskPearson6(2,2555;5,2158;0,60267)	RiskPearson5(1,6928;0,33068)	Modell 2
	12073	2	
	3298	11	
Fischerzeugnisse N=7	RiskPearson6(1,2574;6,4457;0,65789)	RiskTriang(0;0,05;0,25)	Modell 3
	7378	3	
	7993	0	
Fleisch N=21	RiskPearson6(2,2934;17,31;5,2578)	RiskLoglogistic(0;0,28561;1,1629)	Modell 2
	15070	9	
	301	0	
Hackfleisch N=9	RiskInvgauss(0,10577;0,080315)	RiskTriang(0;0,29;2,5)	Modell 3
	9880	1	
	5491	4	
Fleisch- erzeugnisse N=28	RiskGamma(1,2375;0,51057)	RiskPearson5(1,3853;0,35614; RiskShift(-0,044842))	Modell 2
	14315	4	
	556	2	
Gemüse N=13	RiskPearson6(3,2162;15,454;16,138)	RiskTriang(0;0,1;0,9)	Modell 3
	15359	7	
	12	0	
Getreide, Frühstücks- cerealien N=50	RiskPearson6(1,3314;3,3262;0,70445)	RiskPearson5(1,2924;0,089663)	Modell 2
	13913	22	
	1458	1	
Kaffee, Tee N=16	RiskGamma(1,6689;6,7156)	RiskTriang(0;0,0003;0,42)	Modell 3
	15078	15	
	293	0	
Kartoffeln N=5	RiskBetaGeneral (2,2704;46,315;0;22,924)	RiskTriang(0;0,1;0,2)	Modell 3
	15084	4	

Lebensmittel Probenzahl	Verzehr Verteilung Anzahl Verzehrer Anzahl Nicht-Verzehrer	Gehalte Verteilung Anzahl Proben < NWG Anzahl Proben < BG	An- passungs modell
	287	0	
Käse, halbfest N=9	RiskLognorm(0,14399;0,21242)	RiskPearson6(1,1918;7,9176;23,629)	Modell 1
	3511	0	
	11860	0	
Käse, Hartkäse N=23	RiskLognorm(0,10959;0,2944)	RiskLoglogistic (-0,14087;1,422;2,1184)	Modell 1
	12257	1	
	3114	0	
Käse, Schnittkäse N=17	RiskPearson6(1,0845;6,7737;0,96548)	RiskLognorm(0,9875;1,4919)	Modell 1
	8390	0	
	6981	0	
Käse, Weichkäse N=7	RiskPearson6(1,1097;3,8181;1,0823)	RiskTriang(0,04;0,7;2,1)	Modell 3
	13446	0	
	1925	0	
Margarine N=17	RiskLognorm(0,16096;0,51992)	RiskPearson5(1,6231;1,5584; RiskShift(-0,19134))	Modell 1
	15017	2	
	354	0	
Mehl, Stärke, Grieß N=19	RiskPearson6(1,4781;6,2898;0,76452)	RiskTriang(0;0,01;0,8)	Modell 3
	15252	5	
	119	7	
Milch N=58	RiskPearson6(2,2555;5,2158;0,60267)	RiskInvgauss(0,037096;0,034149)	Modell 2
	14929	18	
	442	2	
Milch, fermentiert N=9	RiskPearson6(0,76258;26,269;51,491)	RiskGamma(1,4622;0,043085)	Modell 1
	13105	1	
	2266	0	
Mineralwasser N=37	RiskWeibull(1,2001;16,449)	RiskLoglogistic(0;0,0001649;1,4437)	Modell 2
	12937	13	
	2434	0	
Nüsse, Ölsaaten N=14	RiskPearson6 (0,74727;2,6262;0,31775)	RiskPearson6 (2,6498;0,82137;0,13039)	Modell 1
	6136	0	
	9235	0	
Obst N=23	RiskWeibull (1,1732;3,8725)	RiskTriang(0;0,1;0,2)	Modell 3
	15139	17	
	232	0	

Lebensmittel Probenzahl	Verzehr Verteilung Anzahl Verzehrer Anzahl Nicht-Verzehrer	Gehalte Verteilung Anzahl Proben < NWG Anzahl Proben < BG	An- passungs modell
Rahm N=24	RiskPearson6(1,0961;3,8619;0,26531)	RiskTriang(0;0,19;3,1206)	Modell 3
	15078	0	
	293	0	
Säfte, Nektare N=57	RiskPearson6(0,27407;27,565;174)	RiskPearson6 (0,78767;2,2247;0,24631)	Modell 2
	14494	30	
	877	0	
Salz, Gewürze N=6	RiskLoglogistic(0;0,029618;3,5652)	RiskTriang(0,017;1,47;3,74)	Modell 3
	15353	0	
	18	0	
Schokoladen- (erzeugnisse) N=12	RiskPearson6(1,4023;3,2976;0,65647)	RiskWeibull(0,86673;0,33591)	Modell 2
	12553	3	
	2818	0	
Spirituosen N=57	RiskLognorm(0,26446;1,6808)	RiskPearson5(7,5181;1,3143)	Modell 2
	4634	8	
	10737	0	
Teigwaren N=6	RiskPearson6(1,6145;6,7615;1,4512)	RiskTriang(0;0,022;0,27559)	Modell 3
	15078	0	
	293	0	
Trinkwasser N=46	RiskPearson6(3,7022;1,0817;0,16564)	RiskLoglogistic(0;0,0042438;0,91404)	Modell 2
	15316	10	
	55	16	
Wein N=9	RiskPearson6(0,44111;4,6416;6,675)	RiskTriang(0;0,017;0,03)	Modell 3
	12047	0	
	3324	0	
Würzsoßen N=31	RiskLoglogistic(0;0,043291;1,7492)	RiskTriang(0;50;250)	Modell 2
	15223	18	
	148	0	
Zuckerwaren N=5	RiskBetaGeneral (0,80291;99,153;0;50,539)	RiskTriang(0;0,04;1,8)	Modell 3
	14340	0	
	31	0	

Tabelle 17: Übersicht über die im folgenden Abschnitt eingesetzten Daten für die Schätzung der Aufnahme von DEHP über Verzehr von Lebensmitteln.

5.4.3.2 Vorgehen der probabilistischen Schätzung dargestellt am Beispiel Bier

Die in der Literatur gefundenen Daten und die zusätzlich im BfR gemessenen Konzentrationen in Bier schwanken in einem Bereich zwischen Nachweisgrenze und $0,08 \mu\text{g/g}$. Diese Konzentrationen werden durch Messungen von Tsumara et al. (2002) bestätigt, die in einer Poolprobe von drei verschiedenen Bieren eine Konzentration von maximal $0,027 \mu\text{g/g}$ fanden. Die Autoren geben auch einen Medianwert von kleiner $0,004 \mu\text{g/g}$ an, der wahrscheinlich die Nachweisgrenze markiert. Diese beiden Werte liegen in der Spannbreite der hier angepassten Verteilung, wobei $0,027 \mu\text{g/g}$ dem 79. Perzentil entsprechen. Man muss dabei berücksichtigen, dass Poolproben „nur“ einen mittleren Wert beschreiben, und die Schwankungsbreite innerhalb des Pools unbekannt ist.

Für die Charakterisierung der Variabilität wird zunächst ein Simulationslauf mit 500 Iterationen der Verteilungen von Verzehr/Gewicht und Gehalt von DEHP, gemessen in verschiedenen Biersorten, durchgeführt. Für die Aufnahme von DEHP über den Bierkonsum ergibt sich ein Median von 0,0008, ein Mittelwert von 0,04 und ein 95. Perzentil von $0,16 \mu\text{g/kg KG und Tag}$. Wegen der hohen Zahl von Nicht-Verzehrern beträgt der Schätzwert für das 5. Perzentil „0“.

Führt man dieselbe Rechnung mehrfach durch, so ergeben sich unterschiedliche Schätzergebnisse, wenn man die jeweiligen Läufe der Monte-Carlo-Simulation mit verschiedenen Anfangswerten startet. In diesem Falle wurden 100 Simulationen mit jeweils 500 Iterationen durchgeführt, also insgesamt 50.000 Iterationen.

Abbildung 11 zeigt die Aufnahme von DEHP durch Bierkonsum nach 100 Simulationen mit 500 Einzeliterationen. Dabei wird die Variabilität der Aufnahme durch die Darstellung von 5. Perzentil, Median, Mittelwert, und 95. Perzentil beschrieben. Darüber hinaus kann für jeden dieser Parameter die Abweichung der ermittelten Schätzwerte charakterisiert werden. Auch hier werden das 5. und 95. Perzentil, Median und Mittelwert ausgewählt, die damit die Variabilität der individuellen Schätzwerte beschreiben. Die Spanne zwischen dem 5. und 95. Perzentil stellt den 90 % Vertrauensbereich des jeweiligen Wertes dar. In der Abbildung 11 werden diese Werte sowohl graphisch als auch numerisch angegeben.

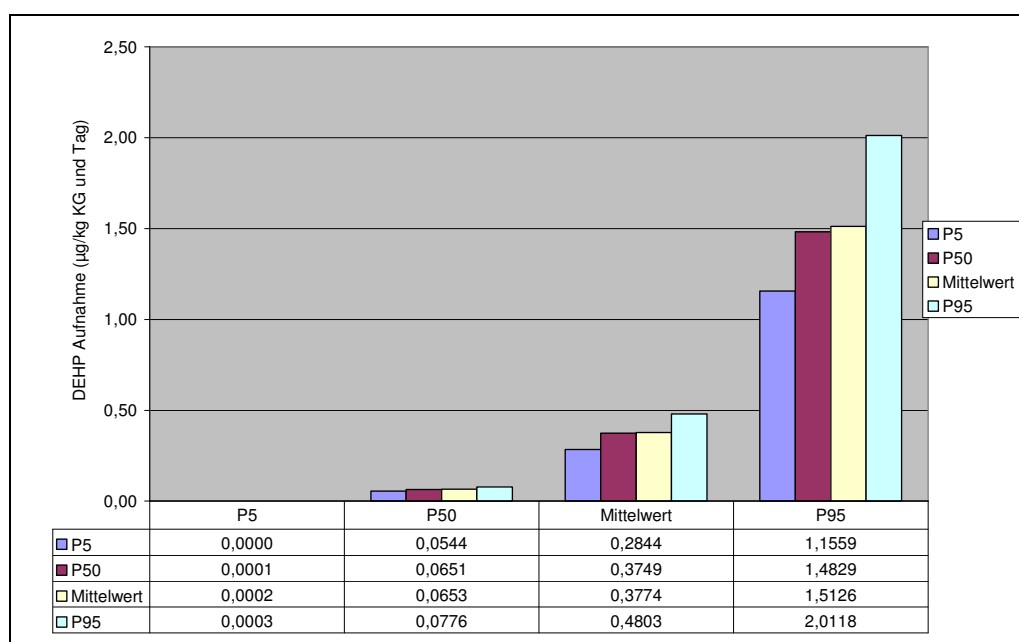


Abbildung 11: Aufnahmeschätzung für DEHP über Bierkonsum. 5. Perzentil, Median, Mittelwert und 95. Perzentil aus 100 Simulationsläufen mit jeweils 500 Iterationen

Im Folgenden soll auf die Ergebnisse der Schätzung für die individuellen LM-Gruppen eingegangen werden, wie sie sich aus dem oben beschriebenen Vorgehen ergeben. Sie sind in Tabelle 18 aufgeführt. Die Variabilität ist aus der Zusammenstellung der Perzentilen und des arithmetischen Mittelwertes zu entnehmen. Sie wird durch den Verzehr bestimmt, insbesondere beim Vorliegen weniger Konzentrationswerte und Verwendung von Dreiecksverteilungen. In solchen Fällen kommt es zu einer starken Überlagerung von Variation und Unsicherheit. Aus diesem Grunde wird der Unsicherheitsanalyse ein größerer Stellenwert eingeräumt. Zur Betrachtung der Aufnahmewerte werden dabei die Bereiche zwischen dem 5. und 95. Perzentil des jeweiligen Medians (in Tabelle 18 hellgrün markiert) bzw. Mittelwertes (gelb markiert) angegeben. Die Schwankungsbreite der Gesamtschätzung wird durch die Mediane des 5. und 95. Perzentils beschrieben (hellgrau markiert).

Der 5. und 95. Perzentilwert beschreiben den 90 %-Vertrauensbereich der Schätzung. Das 5. Perzentil ergibt 0, wegen der hohen Zahl der Nicht-Verzehrter, das mittlere 95. Perzentil 1,51 µg/kg KG und Tag. Durch die Wiederholung der Schätzung kann durch die Angabe über den Vertrauensbereich zusätzlich zur Variabilität eine Aussage über die Unsicherheit getroffen werden. Im Folgenden werden jeweils die Ergebnisse von 100 x 500 Iterationen für jede Lebensmittelgruppe kurz dargestellt und diskutiert.

LM-Gruppe	5. Perzentil [µg/(kg KG d)]				Median [µg/(kg KG d)]				Mittelwert [µg/(kg KG d)]				95. Perzentil [µg/(kg KG d)]			
	P5	Median	MW	P95	P5	Median	MW	P95	P5	Median	MW	P95	P5	Median	MW	P95
Bier	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	0,06	0,08	0,28	0,37	0,38	0,48	1,15	1,48	1,51	2,01
Brot / Brötchen	0,03	0,04	0,04	0,05	0,34	0,36	0,36	0,39	1,21	1,39	1,38	1,54	5,06	5,77	5,76	6,53
Butter	0,01	0,02	0,02	0,04	0,24	0,33	0,33	0,42	0,65	0,91	0,98	1,46	2,10	3,30	3,44	5,56
Eier	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,05	0,05	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08	0,20	0,23	0,23	0,26
Erfrischungsgetränke	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,03	0,04	0,08	0,13	0,13	0,19
Feinbackwaren	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08	0,08	0,11	0,64	0,77	0,99	1,68	2,07	2,88	2,94	3,97
Fermentierte Milchprodukte	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,26	0,03	0,07	0,08	0,08	0,09	0,31	0,36	0,35	0,39
Fisch	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,06	0,07	0,08	0,13	0,22	0,28	0,28	0,37
Fischerzeugnisse	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,04	0,03	0,04
Fleisch	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,09	0,09	0,13	0,42	0,61	0,75	1,26	1,40	1,98	2,00	2,76
Hackfleisch	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06	0,06	0,06	0,07	0,23	0,26	0,26	0,30
Fleischerzeugnisse	0,00	0,00	0,00	0,01	0,22	0,26	0,25	0,29	0,63	0,80	0,84	1,17	2,19	2,67	2,72	3,42
Gemüse	0,10	0,13	0,13	0,17	0,77	0,85	0,85	0,93	1,11	1,19	1,19	1,29	3,05	3,33	3,37	3,76
Getreide & Frühstückscerealien	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,06	0,07	0,07	0,10	0,22	0,27	0,28	0,34
Hartkäse	0,00	0,00	0,00	0,00	0,025	0,028	0,028	0,03	0,14	0,16	0,18	0,25	0,52	0,62	0,64	0,77
Schnittkäse	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,08	0,09	0,10	0,13	0,35	0,42	0,43	0,56
Käse, halbfest	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,11	0,11	0,14	0,38	0,47	0,48	0,56	1,44	1,93	1,93	2,37
Weichkäse	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,12	0,12	0,14	0,28	0,32	0,32	0,36	1,07	1,26	1,26	1,43
Käse, alle Sorten	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,21	0,22	0,26	0,77	0,95	0,96	1,17	3,11	3,94	3,98	4,88
Kaffee/Tee	0,016	0,03	0,03	0,05	0,80	0,89	0,90	1,01	1,43	1,54	1,54	1,71	4,52	5,18	5,17	5,76
Kartoffeln	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08	0,08	0,08	0,09	0,10	0,11	0,11	0,11	0,25	0,27	0,27	0,30

LM-Gruppe	5. Perzentil [µg/(kg KG d)]				Median [µg/(kg KG d)]				Mittelwert [µg/(kg KG d)]				95. Perzentil [µg/(kg KG d)]			
	P5	Median	MW	P95	P5	Median	MW	P95	P5	Median	MW	P95	P5	Median	MW	P95
Margarine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	0,05	0,05	0,23	0,36	0,34	0,43	0,79	1,21	1,17	1,48
Mehl, Stärke, Grieß	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06	0,06	0,06	0,16	0,21	0,20	0,24
Milch	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	0,04	0,05	0,10	0,11	0,12	0,14	0,37	0,45	0,47	0,56
Mineralwasser	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03
Öle und Fette	0,02	0,02	0,02	0,02	0,09	0,09	0,09	0,09	0,24	0,29	0,31	0,42	0,96	1,10	1,10	1,36
Nüsse, Ölsaaten	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,23	0,29	0,63	0,35	0,47	0,47	0,58
Obst	0,01	0,02	0,01	0,02	0,22	0,25	0,25	0,26	0,35	0,37	0,37	0,38	1,03	1,13	1,12	1,19
Rahm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	0,05	0,05	0,09	0,11	0,21	0,12	0,35	0,40	0,41	0,47
Säfte / Nektare	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,16	0,22	0,24	0,34	0,66	0,91	0,93	1,26
Salz und Gewürze	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,13	0,22	0,57	0,00	0,19	0,26	0,61	0,01	0,50	0,53	1,09
Schokolade & -erzeugnisse	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,07	0,09	0,09	0,12	0,32	0,42	0,42	0,5
Spirituosen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,06
Teigwaren	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03
Trinkwasser	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,04	0,08	0,04	0,07	0,07	0,10
Wein	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04
Würzen, Würzsoßen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06	0,06	0,09	2,47	3,08	3,23	4,30	10,96	13,90	14,05	17,50
Zucker & -waren	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,11	0,11	0,13	0,22	0,25	0,25	0,27	0,83	0,95	0,96	1,12

Tabelle 18: Ergebnisse der probabilistischen Aufnahmeschätzung von DEHP über den Verzehr von Lebensmitteln. Die Schätzergebnisse ergeben sich aus 100 Monte-Carlo-Simulationen mit jeweils 500 Iterationen mit zufällig ausgewähltem Startparametern

5.4.3.3 Bier

Bier ist ein Genussmittel, das hinsichtlich seiner Zusammensetzung gut beschrieben ist. Daher wäre eine weitgehend einheitliche Verteilung von DEHP zu erwarten, was allerdings nicht der Fall ist. Die unterschiedlichen DEHP-Gehalte könnten somit auch durch herstellungsbedingte Unterschiede in den Brauereien zustande kommen, was als einer der Faktoren für Unsicherheit der Schätzung gewertet werden muss.

Die Anpassung der Konzentrationen von DEHP in Bier erfolgte nach Modell 3, wobei der überwiegende Anteil der Messungen aus dem Messprogramm des BfR im Rahmen dieses Projektes stammt. Die Abweichung der Messdaten von den angepassten Konzentrationen ist allerdings erheblich (AD-Abstand 1,6). Die Schwankungsbreite der Konzentrationen geht über fast drei Dekaden, wobei die Nachweisgrenze teilweise höher liegt als einige angegebene Messwerte. Der Grad der Unsicherheit der Schätzung der Aufnahme von DEHP durch Bierkonsum muss daher als hoch bezeichnet werden, auch wenn sie wegen des geringen Schätzwertes wenig Einfluss auf das Gesamtergebnis hat. Die mittlere Aufnahme von DEHP aufgrund von Bierkonsum beträgt aufgrund der o. a. Schätzung 0,05 bis 0,07 (Median) bzw. 0,28 bis 0,48 (Mittelwert) $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag.

5.4.3.4 Brot und Brötchen

Brot ist von der Grundzusammensetzung ein gut beschriebenes Lebensmittel, wegen der diversen Sorten aber auch heterogen. Die Anpassung der Konzentrationen von DEHP erfolgte nach Modell 1, trotz einer schwachen Datenbasis. Von den 12 Stichproben konnten sechs einer einheitlichen, die sechs anderen jeweils unterschiedlichen Brotsorten zugeordnet werden. Aus diesem Grunde und wegen der dementsprechenden fehlenden Repräsentativität der Messwerte sind diese Daten mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Die meisten der Proben wurden vor dem Jahr 2000 gemessen. Das bedeutet, dass die Unsicherheit der Messwerte aufgrund einer veralteten Analytik als hoch eingestuft werden muss. In einer Schweizer Studie (Kuchen et al. 1999) wurde in einer Poolprobe von 15 verschiedenen Brotsorten eine Konzentration von 0,07 $\mu\text{g/g}$ gemessen, was dem 80. Perzentil der angepassten Verteilung entspricht. Auch wenn für diese Daten dieselben Einschränkungen hinsichtlich der Analytik gelten,

so bestätigen sie die Ergebnisse der Studien, deren Daten für die Verteilungsanpassungen verwendet wurden.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Brot liegt demnach in einem Bereich von 0,34 bis 0,39 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag (Median) und zwischen 1,21 und 1,54 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag (Mittelwert). Die große Schwankungsbreite der Aufnahmeschätzung, bedingt durch die großen Unterschiede in den DEHP-Gehalten, spiegelt sich in der Spanne zwischen 5. und 95. Perzentil der Schätzung mit 0,04 bzw. 5,77 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag wieder.

5.4.3.5 Butter

Butter kann hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als recht homogenes Lebensmittel angesehen werden. Der Gehalt an DEHP ist vor allem von lokalen Besonderheiten (Molkerei, Wahl der PVC-Schläuche) oder auch regional durch ubiquitäre Belastung der Milch bestimmt. Die Datenbasis ist für eine Verteilungsanpassung, die nach dem Modell 2 zufriedenstellend vorgenommen werden konnte, ausreichend. Allerdings zeigt sich bei den Schätzergebnissen eine deutliche Schwankung der Ergebnisse, ablesbar an der Schwankung des Medians der Schätzung und der Spanne zwischen dem 5. und 95. Perzentil (0,02 bzw. 3,3 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag). Auch bei fehlender Repräsentativität der Proben und Messung vor dem Jahr 2000 wird die Unsicherheit dieser Werte insgesamt aber als gering eingestuft mit einer mittleren Sensitivität.

Andere Studien aus der Schweiz (Kuchen et al. 1999) und Japan (Tsumara et al. 2002) zeigen vergleichbare Ergebnisse, die andeuten, dass die hier angenommene Verteilung plausible Werte von DEHP in Butter beschreibt.

Die mittlere Aufnahme von DEHP liegt demnach in einem Bereich von 0,24 bis 0,42 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag (Median) und zwischen 0,65 und 1,46 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag (Mittelwert).

5.4.3.6 Eier

Hier wurden ganze Hühnereier untersucht, und der Verzehr ist auch auf das Essen von Eiern abgestimmt. Da aber nur vier Eier untersucht wurden, mit sehr unterschiedlichen

Messergebnissen, wurde eine Dreiecksverteilung definiert, die als Minimum „0“, als Maximum den gemessenen Höchstwert (0,6 µg/g) und als Modalwert die Bestimmungsgrenze (0,2 µg/g) verwendet.

Aufgrund der geringen Probenzahl und der damit verbundenen unzureichenden Datenbasis sowie der heterogenen Messergebnisse muss die Unsicherheit für die Schätzung in der LM-Kategorie Eier als hoch eingestuft werden, die allerdings nur einen geringen Einfluss auf das Gesamtergebnis hat.

Die mittlere Aufnahme von DEHP liegt in einem Bereich von 0,05 bis 0,06 (Median) bzw. 0,07 bis 0,08 µg/kg KG und Tag (Mittelwert). Mittelwert und Median unterscheiden sich kaum, was auf die Nutzung der Dreiecksverteilung für Gehaltsdaten bei homogenen Verzehrdaten zurückgeführt werden kann.

5.4.3.7 Erfrischungsgetränke

Bei den Erfrischungsgetränken handelt es sich um eine Gruppe von Lebensmitteln, die hinsichtlich ihrer Charakterisierung eher als homogen bezeichnet werden kann, da die Grundrezepturen ähnlich sind. Der Gehalt an DEHP kann daher nur durch lokale Besonderheiten (Wasser) oder auch herstellungsbedingt (Schläuche etc.) begründet sein. Die Datenbasis ist für eine Verteilungsanpassung akzeptabel. Wegen der vielen Werte unterhalb der Nachweisgrenze (insbesondere der im Rahmen dieser Studie durchgeführten Messungen im BfR) kann Alles in Allem eine zufriedenstellende Schätzung der Exposition erfolgen, auch bei fehlender Repräsentativität der Proben.

Die insgesamt sehr geringen Konzentrationen ergeben wegen der teilweise hohen Verzehrsmengen beachtliche Expositionshöhen, dabei fällt die Rechtsschiefe der Verteilung insbesondere durch den Unterschied Median gegen Mittelwert auf. Die überwiegende Zahl der Messungen unterhalb der Nachweisgrenze bestimmt daneben auch das Ergebnis der Aufnahmeschätzung. Demnach ergeben sich sowohl der Wert „Null“ für das 5. Perzentil als auch die geringen Schätzwerte für den Median. Deutliche Unterschiede des Verzehrs von Erfrischungsgetränken spiegeln sich allerdings im Mittelwert und im 95. Perzentil wieder. Der hohe Konsum führt dabei zu beachtlichen Aufnahmewerten.

Die mittleren Schätzer für den Median liegen in der Spanne (5. bis 95. Perzentil) von 0 bis 0,01 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$, die für den Mittelwert von 0,37 bis 1,07 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$.

5.4.3.8 Feinbackwaren, Dauergebäck

Feinbackwaren stellen eine sehr heterogene Gruppe von Lebensmitteln dar. Diese Kategorie umfasst vom einfachen Kracker (Salzstangen) über die Milchcremewaffel und Haselnussschnitte bis zur Torte (Linzer Schnitte, Erdbeerkuchen) eine große Vielfalt von Backwaren. Dementsprechend kann man erhebliche Schwankungen (um den Faktor 150 zwischen 5. und 95. Perzentil) in den Konzentrationen finden, wie die Auswertung der Verteilungen ergibt. Ähnliche Werte werden allerdings auch in vergleichbaren Poolproben aus Großbritannien (MAFF 1996), Japan (Tsumara et al. 2002) und Kanada (Page & Lacroix 1995) berichtet, die allerdings noch z. T. größere Spannbreiten umfassen.

Die Unsicherheiten dieser Lebensmittelkategorie sind überwiegend in ihrer Heterogenität zu sehen. So sind Backwaren enthalten, die aufgrund ihrer Rezepturen (Torten) hohe Fettgehalte haben und damit in der Tendenz höhere Gehalte (vergl. andere fetthaltige Lebensmittel) aufweisen können. Da eine Stratifizierung der individuellen Lebensmittel mit ihren jeweiligen Gruppen nicht möglich ist, tragen diese Unsicherheiten in erheblichem Ausmaß zur Gesamtunsicherheit bei und beeinflussen entsprechend das Schätzergebnis.

Die mittleren Schätzer der Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Feinbackwaren liegen bei 0,06 bis 0,11 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$ für den Median, sowie 0,64 und 1,68 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$ für den Mittelwert und zeigen deutliche Abweichungen. 5. und 95. Perzentil unterscheiden sich ebenfalls erheblich (0 gegenüber 2,9 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$ beim Median), was auf die Heterogenität der Lebensmittelgruppe zurückgeführt werden kann. Lässt man den Körpergewichtsbezug für die Verzehrsmengen fort, so ergeben sich im oberen Bereich der Verteilung Mengen von 100 bis 500 g, was bei einem bis zwei Tortenstücken plausibel ist. Man kann daher davon ausgehen, dass diese Variabilität erheblich durch Unsicherheiten überlagert ist.

5.4.3.9 Fermentierte Milchprodukte

Fermentierte Milch umfasst vor allem Joghurt- und andere Sauermilchprodukte, z. B. Kefir, Buttermilch, Molkeprodukte, die Konzentrationen liegen in einem schmalen Bereich zwischen 0,03 und 0,08 µg/g. Zusätzliche Messwerte aus Poolproben (Kuchen et al. 1999 und Sørensen 2006) bestätigen diese Werte. Bei der Anpassung der Verteilung sind Unsicherheiten zu berücksichtigen, die durch die unzureichende Datenbasis (geringe Stichprobenzahl; fehlende Repräsentativität) erklärt werden können. Bis auf eine Analyse wurden alle Proben vor 1990 gemessen, was aufgrund der zu dieser Zeit angewendeten Messmethodik mit Unsicherheiten behaftet ist. Insgesamt muss die Unsicherheit des Schätzergebnisses als „mittel“ eingestuft werden. Dabei wird eine geringe Sensitivität bezüglich der Gesamtschätzung angenommen.

Der Schätzwert des Medians liegt zwischen 0,02 und 0,03 µg/kg KG und Tag, der des Mittelwertes zwischen 0,07 und 0,09 µg/kg KG und Tag. Die Spannweite der Schätzung liegt zwischen 0 (5. Perzentil) und 0,36 µg/kg KG und Tag (95. Perzentil).

5.4.3.10 Fisch

Bei der Kategorie Fisch handelt es sich um frischen, gefrorenen oder geräucherten Fisch. Die Verteilungsanpassung der Konzentrationen von DEHP in Fisch wurde nach Modell 2 vorgenommen.

Gemessen an den verschiedenen Fischarten mit unterschiedlicher Herkunft und lückenhafter Informationen über Wild- oder Zuchtform können nur geringe Unsicherheiten festgestellt werden. Die Anpassung an die Verteilungen ist zufriedenstellend. Die 30 Stichproben sind zwar nicht repräsentativ, aber mehrheitlich nach dem Jahr 2000 gemessen. Alles in allem kann das Schätzergebnis als gering unsicher bezeichnet werden.

Die mittlere Aufnahme durch DEHP beläuft sich auf 0,01 bis 0,02 µg/kg KG und Tag für den Median und 0,06 bis 0,13 µg/kg KG und Tag für den Mittelwert.

5.4.3.11 Fischerzeugnisse

Bei den Fischerzeugnissen handelt es sich überwiegend um Fischkonserven. Unterschiede der Fische hinsichtlich Art, Herkunft, Alter etc. können wegen der geringen Probenzahl ($n = 7$) nicht berücksichtigt werden.

Aufgrund der hohen Zahl von Nicht-Verzehrern ergeben sich für 5. Perzentil und Median Schätzwerte um Null, die Rechtsschiefe der Verteilung ist erheblich. Die hohe Variabilität dürfte hier zum größten Teil durch Unsicherheit bestimmt sein. Diese Unsicherheit ist hauptsächlich durch die heterogene und sehr kleine Stichprobe ($n = 7$) begründet. Die bei Messungen nach dem Jahr 2000 angegebene Nachweisgrenze liegt z. T. höher als die vor dem Jahr 2000 angegebenen Messwerte. Die nicht repräsentative Stichprobe, die eine Verteilungsanpassung wegen unzureichender Daten nicht erlaubt, spricht für hohe Unsicherheit der Schätzung. Allerdings ist diese von untergeordneter Bedeutung, da der Wert des Schätzergebnisses insgesamt niedrig ist.

Die mittlere Aufnahme durch DEHP beläuft sich auf 0 bis 0,0005 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Median und 0,006 bis 0,009 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Mittelwert.

Eine Besonderheit unter den Fischerzeugnissen stellen Fischkonserven mit in Öl eingelegtem Fisch dar. Bei den Verpackungen handelt es sich um Glasbehälter, deren Deckel Kunststoffdichtungen aufweisen oder um Dosen, die oft innen kunststoffbeschichtet sind.

Messungen der deutschen Lebensmittelaufsichtsbehörden aus dem Jahre 2005 und 2006, und einige Messungen zuvor, haben DEHP-Gehalte mit einer großen Spannbreite ergeben. Durchschnittlich wird lediglich zweimal im Monat ein Produkt dieser Gruppe von den 2127 Verzehrern konsumiert. Die extreme Schwankungsbreite der Werte lässt leicht vermuten, dass die Belastung bei diesen Produkten nicht einheitlich ist, die Berechnung von mittleren Werten verbietet sich daher auch hier. Man findet sowohl Werte unterhalb der Nachweisgrenze, hier war offensichtlich kein DEHP in den Dichtungen oder Beschichtungen vorhanden, wie auch Werte weit oberhalb 100 $\mu\text{g/g}$. Der höchste hier angegebene Wert ist 1370 $\mu\text{g/g}$. Die Expositionsschätzung wurde daher hier auch in einer geänderten Form vorgenommen. Diese Konserven können theoretisch von jedem Bundesbürger (aus der Gruppe der Fischverzehrer) gekauft und gegessen werden. Es wurde daher jeder einzelne Messwert mit den Verteilungen der

Verzehrmengen der Fischverzehrer multipliziert. Die Analyse der Daten aus der NVS II ergab, dass der Median der Verzehrsmenge 0,04, der Mittelwert 0,07 und das 95. Perzentil 0,25 g/kg KG und Tag beträgt (Abbildung 12).

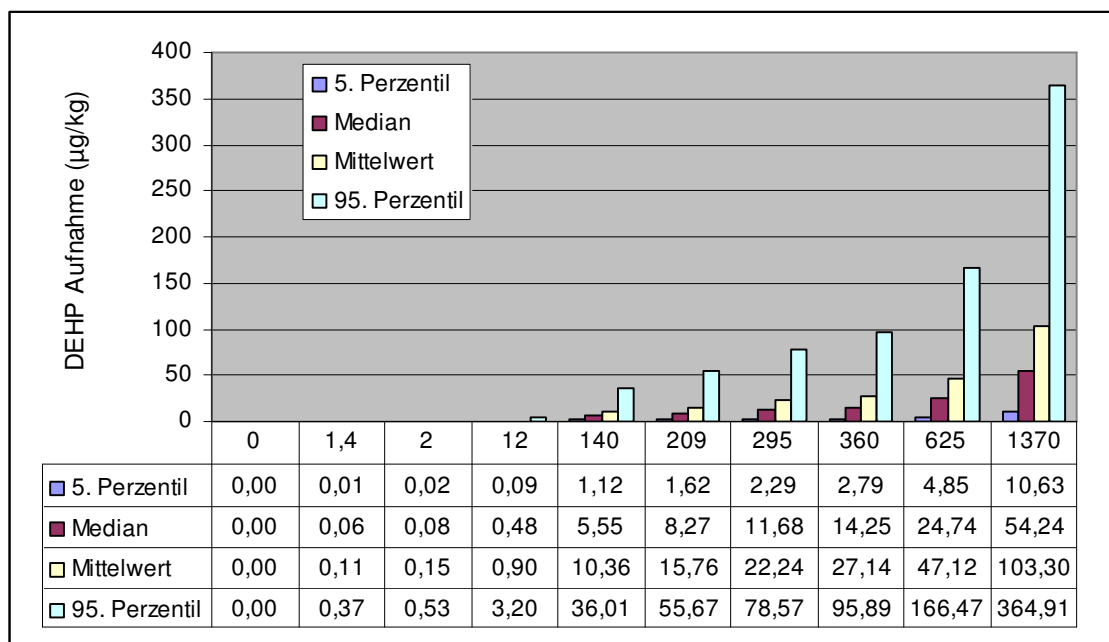


Abbildung 12: Schätzung der Exposition mit DEHP durch Verzehr von Fischkonserven, Multiplikation der Einzelwerte der Konzentrationen mit der angepassten Verteilung des Fischkonservenverzehr (RiskInvgauss(0,076653;0,036051)). Auf der X-Achse sind die jeweiligen Konzentrationen von DEHP in den individuellen Fischkonserven angegeben

Die Schätzung der Exposition ergibt teilweise extrem hohe Werte. Verzehrt ein Verbraucher regelmäßig dasselbe Fischkonservenprodukt, so kann er bei hohen Kontaminationen erhebliche Mengen an DEHP aufnehmen. Wahrscheinlicher dürfte aber der gelegentliche Verzehr einer großen Menge hoch kontaminierter Fischkonserven sein, der hier eher durch die hohen Perzentilwerte repräsentiert ist. Auf diese Weise werden Aufnahmemengen bis zu 364 µg/kg KG möglich. Ob diese Menge die höchste mögliche Aufnahmemenge ist, bleibt dahingestellt. Die mittleren Aufnahmemengen bei einmaligem Verzehr dürften bei 10 bis 50 µg/kg KG und Tag liegen. Eine Umlage dieser selten (1-2-mal monatlich) verzehrten Mengen auf eine tägliche Aufnahme verbietet sich aus toxikokinetischen Gründen, da es sich hier um einen nicht-kumulierenden Stoff mit kurzer Halbwertszeit handelt. Aus diesem Grunde werden Fischkonserven (wie auch Gemüsekonserven und Mayonnaise) nicht in die Gesamtbetrachtung der Exposition einbezogen.

5.4.3.12 Fleisch

Fleisch in dem hier untersuchten Zusammenhang betrifft Frischfleisch ohne Hackfleisch. 21 Gehaltsangaben von Fleisch verschiedener Tierarten (Rind, Schwein, Kalb, Lamm, Truthahn, Huhn, aber auch Rentier) machen diese Gruppe relativ heterogen. Die Ableitung der Verteilung der Messdaten wurde nach Anpassungsmodell 2 vorgenommen. Die Konzentrationen von DEHP in Fleisch liegen dabei zwischen Werten unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 µg/g und einem 95. Perzentil von 2,6 µg/g. Die Werte wurden überwiegend vor dem Jahr 2000 gemessen und sind nicht repräsentativ. Daraus resultiert eine mittlere Unsicherheit des Schätzergebnisses, die sich aber nicht stark auf das Endergebnis auswirkt.

In mehreren weiteren Untersuchungen, in denen das DEHP in Poolproben gemessen wurde, wurden ähnliche Konzentrationen gefunden. Diese Studien sind von Kuchen et al. (1999) durchgeführt worden und ergaben Werte, die dem mittleren Bereich der angepassten Verteilung zugerechnet werden können und die damit die Werte bestätigen. Dasselbe gilt für Messungen aus UK (MAFF 1995).

Die Ergebnisse der Schätzung der Exposition mit DEHP durch Fleischverzehr schwanken stark (Tabelle 18). Der Unterschied von 5. und 95. Perzentil beträgt ca. 3 Dekaden, mit einer deutlichen Rechtsschiefe der Verteilung. Bei der geringen Zahl der untersuchten Proben muss daher von einer starken Überlagerung von Variation und Unsicherheit ausgegangen werden.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Fleisch beläuft sich auf 0,07 bis 0,13 µg/kg KG und Tag für den Median und 0,42 bis 1,26 µg/kg KG und Tag für den Mittelwert.

5.4.3.13 Hackfleisch

Beim Hackfleisch handelt es sich üblicherweise um zerkleinerte Fleischstücke. Die Konzentrationen sollten sich daher nicht stark von den Gehalten im Fleisch unterscheiden. Hier liegen jedoch erhebliche Unterschiede vor. Die Konzentrationen stammen zu einem großen Teil aus Messungen aus einer einheitlichen Literaturquelle (Pfordt 2004). Sie liegen deutlich niedriger als die im Fleisch (vor 2000) gemessenen Werte, was den Unterschied zum Teil erklären könnte. Die Angaben zu den

Verpackungen sind leider nicht geeignet, Unterschiede zu erläutern. Sie können aber auch rein zufällig sein, da es sich nur um wenige Stichproben handelt.

Die Messergebnisse von DEHP in Hackfleisch erlaubten keine zufriedenstellende Verteilungsanpassung. Aus diesem Grunde wurde eine Dreiecksverteilung (nach Verteilungsmodell 3) definiert. Das Minimum der Dreiecksverteilung ist 0 (Null), der Modalwert 0,29 µg/g (NWG) und das Maximum 2,5 µg/g. Die Unsicherheit bei dieser Verteilungsart ist hoch, allerdings ist der Schätzer relativ stabil, was sich an der geringen Schwankungsbreite des Schätzergebnisses zeigt.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Hackfleisch beläuft sich auf 0,016 bis 0,023 µg/kg KG und Tag für den Median und 0,06 bis 0,07 µg/kg KG und Tag für den Mittelwert.

5.4.3.14 Fleischerzeugnisse

Hierbei handelt es sich überwiegend über eine relativ breite Palette verschiedener Wurstprodukte, für die auch Informationen über die Verpackungen vorliegen, die allerdings keinen Aufschluss auf Weichmacher geben. Insgesamt waren nur bei fünf Produkten kunststoffhaltige Verpackungen angegeben. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen lagen in einem weiten Bereich, ohne weitere Bedeutung für die Schätzung, da von den 28 Proben nur 6 unterhalb der NWG lagen. Das Messergebnis einer Poolprobe von Kuchen et al. (1999) und die Angabe eines Mittelwertes aus mehreren Messungen von Bärwinkel et al. (2000) ergänzen die Daten. Diese Konzentrationen liegen alle im oberen Bereich, was z. T. auf das Alter der Daten zurückgeführt werden kann. Allerdings bestätigen die Daten auch die Ergebnisse der anderen Autoren.

Die in Tabelle 18 angegebenen statistischen Kenngrößen (5. Perzentil, Median, Mittelwert und 95. Perzentil) zeigen die große Streubreite des Schätzergebnisses. Der Abstand von 5. und 95. Perzentil beträgt etwa drei Dekaden. Bei Anwendung des Modells 2 gelingt die Anpassung der Werte oberhalb der Nachweisgrenze zufriedenstellend, trotz der erheblichen Heterogenität der nicht repräsentativ erhobenen Proben. Etwa die Hälfte der Proben wurde vor dem Jahr 2000 gemessen. Ein Unterschied zu

den nach dem Jahr 2000 gemessenen Werten kann nicht erkannt werden. Daher wird ihre Unsicherheit und die des Schätzergebnisses insgesamt als gering eingestuft.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Fleischprodukten beläuft sich auf 0,22 bis 0,29 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Median und 0,63 bis 1,17 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Mittelwert.

5.4.3.15 Gemüse

Hier wurden nur 13 Proben untersucht, mit 7 Werten unterhalb der Nachweisgrenze. Die untersuchten Gemüsearten sind sehr heterogen, Kohlarten, Bohnen, Tomaten, Suppen, Gurken und Pilze sowie weitere sind auf der Liste. Die maximale Konzentration beträgt 0,9 $\mu\text{g/g}$.

Ergänzende Informationen zur Konzentration von DEHP in Gemüse liegen aus der Schweiz (Kuchen et al. 1999) und Kanada (Page & Lacroix 1995) vor. Der (mittlere) Wert der Poolproben von verschiedenem Gemüse (ohne Blattgemüse) betrug in der Schweizer Studie 0,07 $\mu\text{g/g}$ und für Blattgemüse 0,28 $\mu\text{g/g}$. Beide Werte liegen im unteren bzw. oberen mittleren Bereich der Verteilung. Die kanadischen Werte lagen ohne Ausnahme unterhalb der Nachweisgrenze.

Bei Gemüse zeigen die Schätzwerte nur eine geringe Streuung, das 95. ist „nur“ etwa 25-mal höher als das 5. Perzentil, und nur etwa 4-mal höher als der Median, der Mittelwert ist ca. doppelt so groß wie der Median. Die Messergebnisse von DEHP in Gemüse erlaubten keine zufriedenstellende Verteilungsanpassung. Aus diesem Grunde wurde eine Dreiecksverteilung (nach Verteilungsmodell 3) definiert. Die Dreiecksverteilung hatte als niedrigsten Wert 0 (Null), als Modalwert 0,1 $\mu\text{g/g}$ (NWG) und als Maximalwert 0,9 $\mu\text{g/g}$ (max.). Die Unsicherheit bei dieser Verteilungsart ist hoch, allerdings ist der Schätzer sehr stabil, was sich an der geringen Schwankungsbreite des Schätzergebnisses zeigt. Bei den insgesamt aber stark heterogenen Proben mit einer kleinen und nicht repräsentativen Stichprobenzahl, die vor dem Jahr 2000 gemessen wurden, ergibt sich eine Unsicherheit, die zumindest als „mittel“ bezeichnet werden muss. Die Unsicherheit des Schätzergebnisses muss als hoch eingestuft werden.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Gemüse beläuft sich auf 0,77 bis 0,93 µg/kg KG und Tag für den Median und 1,11 bis 1,29 µg/kg KG und Tag für den Mittelwert.

Gemüsekonserven

Neben den oben beschriebenen Fischkonserven in Öl fallen als weitere Besonderheit Gemüsekonserven auf, die teilweise mit Öl zubereitetes oder in Öl eingelegtes Gemüse enthalten, wodurch der Fettgehalt der Zubereitung gegenüber den nahezu fettfreien frischen Produkten erheblich höher sein kann. In der Regel werden die Produkte in Glasbehältern mit Kunststoffdichtungen in den Deckeln in den Handel gebracht.

Messungen der deutschen Lebensmittelaufsichtsbehörden aus dem Jahre 2005 und 2006 und einige Messungen zuvor haben DEHP-Gehalte mit einer großen Spannbreite ergeben, die individuell betrachtet werden. Noch ausgeprägter als bei den Fischkonserven zeigt sich hier eine Mehrteilung, von den 32 untersuchten Proben lagen 7 unterhalb der Nachweisgrenze, 11 Proben unter 10 µg/g, aber 14 Proben darüber, der höchste Wert war 440 µg/g.

Die starke Schwankungsbreite der Werte lässt auch hier vermuten, dass es sich bei diesen Produkten nicht um eine einheitliche Gruppe handelt, und dass die Kontaminationen durch das Dichtungsmaterial erfolgten. Durchschnittlich wird fünf Mal im Monat ein Produkt dieser Gruppe von den 12184 Verzehrern konsumiert.

Die Expositionsschätzung wurde daher auch hier analog in der oben beschriebenen Form (vergl. Fischkonserven) vorgenommen (Abbildung 13).

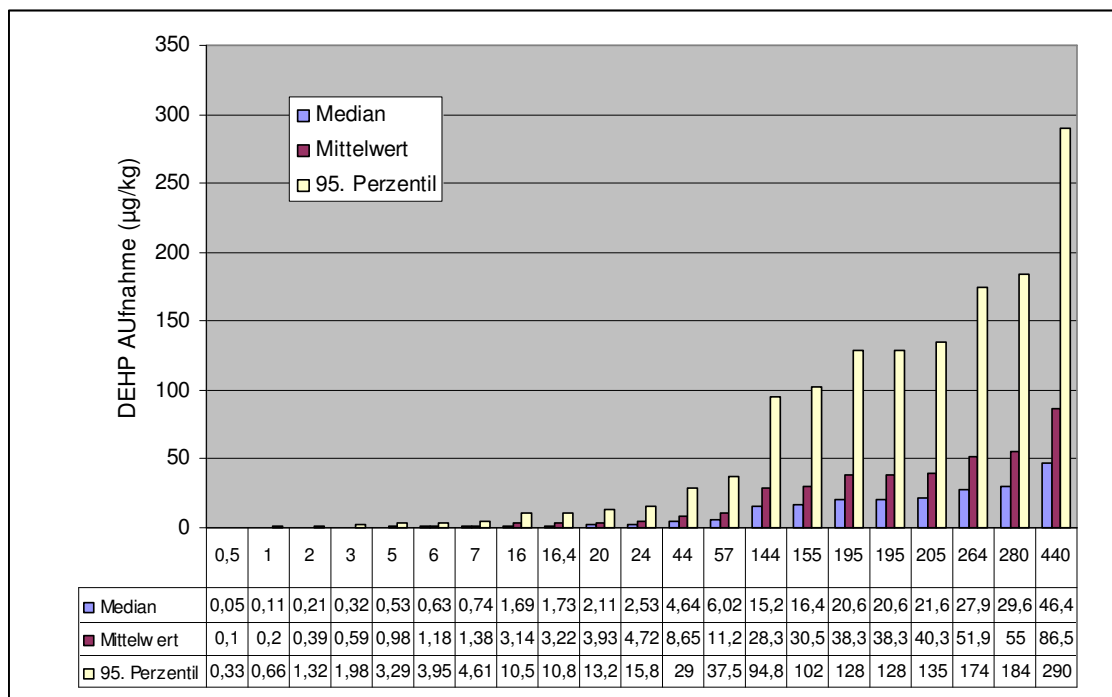


Abbildung 13: Schätzung der DEHP Aufnahme auf der Basis der Einzelmesswerte in ölhaltigen Gemüsekonserven und einer angepassten Verteilung aus den Daten der Verzehr von Gemüsekonserven (RiskPearson6(0,97153;3,8591;0,55821))

5.4.3.16 Getreide und Frühstückscerealien

Es handelt sich um 39 Messungen von DEHP in Reis sowie 10 Proben Cornflakes und eine weitere Probe. Verpackungen wurden bei der Auswertung wegen fehlender Angaben nicht berücksichtigt. Die Nachweisgrenzen werden mit 0,1 und 0,002 µg/g sehr unterschiedlich angegeben. Die Schwankungsbreite der Konzentrationen reicht von 0,001 µg/g (5. Perzentil) bis 0,76 µg/g (95. Perzentil).

In einer weiteren Untersuchung über Gehalte von DEHP in Cerealien aus Kanada (Page & Lacroix 1995) wurden keine messbaren Konzentrationen gefunden, was den hohen Anteil der Werte unterhalb der Nachweisgrenze, bei unterschiedlichen Nachweisgrenzen, bestätigt.

Die Schätzung der Aufnahme von DEHP über den Verzehr von Getreide wurde mit Hilfe einer angepassten Verteilung unter Berücksichtigung der Werte unter der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze (23 von 50 Stichproben; Anpassungsmodell 2) vorgenommen. Der weitaus größere Teil der Proben wurde nach dem Jahr 2000

gemessen, die Proben sind allerdings nicht repräsentativ erhoben, was insgesamt zu mittlerer Unsicherheit führt. Die Auswirkungen auf das Gesamtergebnis sind gering.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Getreide (davon überwiegend Reis) beläuft sich auf 0,01 bis 0,02 µg/kg KG und Tag für den Median und 0,06 bis 0,1 µg/kg KG und Tag für den Mittelwert.

5.4.3.17 Käse

Es wurden vier verschiedene BLS-Kategorien von Käse betrachtet, Hartkäse, Schnittkäse, halbfester Käse, Weichkäse. Diese verschiedenen Käsesorten weisen hinsichtlich ihrer Herstellung teilweise deutliche Differenzen auf und sollten daher auch getrennt betrachtet werden. Die Unterschiede könnten dadurch zustande kommen, dass die Untersuchungen zu verschiedenen Zeiten erfolgten, die Proben von regional unterschiedlicher Herkunft sind und die Daten zu verschiedenen Zwecken erhoben wurden.

Hartkäse

Die Schätzung der Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Hartkäse (Emmenthaler, Parmesan, Cheddar etc.) wurde mit Hilfe der nach dem Verteilungsmodell 1 angepassten Messdaten vorgenommen. Hier lagen alle Werte bis auf einen oberhalb der Nachweisgrenze. Die lange Liste der Namen der tatsächlich untersuchten Käsesorten weist allerdings auf eine erhebliche Heterogenität hin.

Die in Tabelle 18 angegebenen statistischen Kenngrößen (5. Perzentil, Median, Mittelwert und 95. Perzentil) weisen auf eine erhebliche Variabilität der Aufnahme von DEHP hin, bei einer deutlichen Rechtsschiefe der Verteilung, ausgedrückt durch das Verhältnis von Median und Mittelwert.

Die Kategorie Hartkäse repräsentiert hier eine sehr heterogene Gruppe von Käsesorten, die allerdings nur 28 Stichproben umfasst. Dies kann zwar für eine Verteilungsanpassung ausreichend sein, muss aber auf Grund der fehlenden Repräsentativität als mittel unsicher eingestuft werden. Der größte Teil der Proben wurde in UK gemessen, ein kleinerer Teil in Kanada. Unterschiede zwischen beiden Herkunftsregionen lassen

sich allerdings nicht erkennen. Es gibt keine Angaben zur Verpackung. Die Proben wurden vor dem Jahr 2000 gemessen, die Höhe der Messergebnisse könnte somit dadurch begründet werden. Ob die eine Messung, die nach dem Jahr 2000 erfolgte und den einzigen Wert dieser Serie unterhalb der Nachweisgrenze erbrachte, die Realität besser beschreibt, bleibt dahingestellt, erhöht aber den Grad der Unsicherheit. Aufgrund dieser Analyse muss man von deutlicher Unsicherheit ausgehen, die wahrscheinlich auch zu einem entsprechend unsicheren Schätzergebnis führt.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Hartkäse beläuft sich auf 0,02 bis 0,03 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Median und 0,14 bis 0,25 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Mittelwert.

Schnittkäse

Unter Schnittkäse werden im BLS schnittfähige Käsesorten zusammengefasst, wie z. B. Gouda, Edamer oder Tilsiter. In der Liste der untersuchten Käsearten wurden, mit einer Ausnahme, ausschließlich Gouda und Edamer untersucht. Die Streubreite der Werte ist hier ähnlich wie beim Hartkäse.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Schnittkäse beläuft sich auf 0,002 bis 0,01 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Median und 0,08 bis 0,13 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Mittelwert.

Schnittkäse, halbfest

Unter halbfestem Käse werden im BLS weiche Käsesorten zusammengefasst, die schnittfähig sind, wie z. B. Butterkäse. In der Liste der untersuchten Käsearten stehen Toastkäse, Havarti, Trappistenkäse und einige Schimmelkäse.

Die Messergebnisse von DEHP in halbfestem Käse lagen alle oberhalb der Nachweisgrenze, daher konnte das Modell 1 angewendet werden, das eine zufriedenstellende Verteilungsanpassung ermöglichte. Ein hohes Maß an Unsicherheit muss durch die Heterogenität der Sorten, insbesondere aber durch die geringe Probenzahl und der damit verbundenen fehlenden Repräsentativität, berücksichtigt werden. Darüber hinaus wurden diese Proben vor dem Jahr 2000 untersucht, mit teilweise stark

erhöhten Messwerten, was eine quantitative Betrachtung der Schätzergebnisse erheblich erschwert. Insgesamt muss daher das Schätzergebnis als stark unsicher angesehen werden.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von halbfestem Käse beläuft sich auf 0,09 bis 0,14 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Median und 0,38 bis 0,56 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Mittelwert.

Weichkäse

Weichkäse umfasst nach BLS Sorten wie Frischkäse, Mozzarella, Quark, Schmelzkäse, Kochkäse und andere. Die geringe Zahl der hier untersuchten Proben bezieht sich auf Frischkäse und Mozzarella.

Die Kategorie „Weichkäse“ stellt in dieser Betrachtung eine homogene Gruppe dar, da nur zwei Sorten betrachtet werden. Die Messwerte liegen ähnlich wie bei den anderen Käsesorten. Der einzige nach dem Jahr 2000 gemessene Wert liegt im ähnlichen Konzentrationsbereich wie die anderen Werte. Alles in Allem müssen diese Proben, allein aufgrund der geringen Stichprobenzahl, als mittel unsicher angesehen werden (vergl. qualitatives Unsicherheitsschema). Die höheren Schätzwerte der Exposition sind durch die höheren Verzehrsmengen bedingt.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Weichkäse beläuft sich auf 0,1 bis 0,14 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Median und 0,28 bis 0,36 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für den Mittelwert.

Käse, aggregierte Betrachtung der Käsegruppen

Die relativ gute Übereinstimmung der Aufnahmewerte der vier Käsegruppen lässt eine gemeinsame Betrachtung von Käse als einer aggregierten Gruppe als sinnvoll erscheinen.

Ergänzend zu der gemeinsam für alle Käsesorten angepassten Verteilungsfunktion kann man weitere Daten über Messungen von DEHP in verschiedenen Käsen betrachten. Die Studie von Kuchen et al. (1999) kommt in einer Poolprobe aus 93 verschiedenen Käsesorten zu einem Messwert von 1,23 $\mu\text{g/g}$. Dieser entspricht einem

58. Perzentil der Verteilungsfunktion der angepassten Verteilung. Auch weitere Studien aus UK (Sharmann et al. 1994) und Kanada (Page & Lacroix 1995, Peters 2006) kommen allesamt zu Werten, die zwischen dem 6. und 80. Perzentil der Verteilung liegen, was diese Ergebnisse recht sicher macht.

	P5	Median	Mittelwert	P95
	[µg/(kg KG d)]			
Hartkäse	0,00	0,03	0,18	0,64
Schnittkäse	0,00	0,00	0,10	0,43
Halbfester Käse	0,00	0,11	0,48	1,93
Weichkäse	0,00	0,12	0,32	1,26
Summe	0,00	0,26	0,98	(4,26) ⁹
Gemeinsame Modellierung	0,00	0,21	0,95	3,98

Tabelle 19: Aggregation der individuellen Schätzergebnisse der DEHP-Aufnahme durch Verzehr von Käse

Wie in Tabelle 19 gezeigt, stimmt die Summe der individuellen Schätzer der Aufnahme von DEHP gut mit dem Schätzer überein, bei dem alle Messwerte gleichzeitig einbezogen wurden. Das Ergebnis zeigt, dass die Werte auch zusammengenommen ein stabiles Ergebnis liefern, die im Einzelnen beschriebenen Unsicherheiten akkumulieren sich in diesem Falle nicht.

Die statistischen Kenndaten der gemeinsam geschätzten Exposition zeigen, dass sich die Variabilität nicht durch die Aggregation ändert.

Alle Unsicherheiten, die in den individuellen Betrachtungen der Käsesorten beschrieben werden, gelten auch für die gemeinsame Betrachtung. Allerdings wurde die Probenzahl erhöht, um eine stabilere Datenbasis zu schaffen. Das Ergebnis zeigt, dass dies sinnvoll ist, da das Gesamtergebnis die Summe der Individualschätzungen bestätigt.

⁹ Grundsätzlich sollten 95. Perzentilen nicht addiert werden, da ohne geeignete Kriterien die „reale“ Exposition nicht dargestellt wird. Die Addition erfolgte nur zu der Demonstration des Unterschiedes zu dem gemeinsam simulierten Wert.

5.4.3.18 Kaffee und Tee

Die Messergebnisse von DEHP in Kaffee und Tee erlaubten keine zufriedenstellende Verteilungsanpassung, wie auch keine deskriptive statistische Beschreibung. Aus diesem Grunde wurde eine Dreiecksverteilung (nach Verteilungsmodell 3) definiert. Die Dreiecksverteilung hatte als niedrigsten Wert 0 (Null), als Modalwert 0,0003 µg/g (NWG) und als Maximalwert 0,42 µg/g. Die Unsicherheit bei dieser Verteilungsart ist hoch, allerdings ist der Schätzer relativ stabil, was sich an der geringen Schwankungsbreite des Schätzergebnisses zeigt.

Während in Untersuchungen in Kanada (Page & Lacroix 1995) Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze festgestellt wurden, wurde in der Schweizer Studie von Kuchen et. al (1999) in einer Poolprobe aus verschiedenen Kaffees und Tees eine Konzentration von 0,08 µg/g gefunden. Diese liegt im mittleren unteren Bereich der Dreiecksverteilung.

In der Tabelle 18 sind die statistischen Kenngrößen (5. Perzentil, Median, Mittelwert und 95. Perzentil) der einzelnen Schätzparameter angegeben, die eine große Streubreite aufweisen. Innerhalb der einzelnen statistischen Kennwerte ist die Streuung gering, was zum großen Teil durch die Dreiecksverteilung bedingt ist, die aufgrund der schlechten Datenlage formuliert wurde.

Die Unsicherheiten der Schätzung der DEHP-Aufnahme durch Konsum von Kaffee und Tee beruhen hauptsächlich auf der schlechten Datenbasis der Messdaten. Es ist zu vermuten, dass realistische Gehalte eher im unteren Bereich der hier angegebenen Verteilung angesiedelt sind und der Höchstwert ein Ausreißer ist. Auch geht aus den Daten nicht hervor, ob es sich bei den Werten um Konzentrationen im aufgebrühten Getränk oder im Pulver bzw. den Blättern handelt. Im zweiten Fall müsste ein Verdünnungsfaktor eingerechnet werden, auf Grund dessen die Exposition deutlich geringer ausfallen würde. Der hier angegebene Wert der Aufnahme für DEHP ist daher wahrscheinlich stark überschätzt, im Vergleich zur Studie von Kuchen et al. (1999) etwa um den Faktor zwei bis drei.

Als mittlerer Schätzer der verteilungsbasierten Aufnahmeschätzung für Kaffee wurde 0,8 bis 1,01 µg/kg KG und Tag (Median) sowie 1,43 bis 1,71 µg/kg KG und Tag für den arithmetischen Mittelwert ermittelt.

Mit diesem Ergebnis trägt Kaffee/Tee am stärksten zur Aufnahme von DEHP über Lebensmittel bei. Jedoch ist aufgrund aktueller Messergebnisse des BfR, die erst nach Abschluss der Berechnungen zur Verfügung standen, beim aktuellen Stand der Analysetechnik davon auszugehen, dass über den Kaffeekonsum kein DEHP aufgenommen wird. Bei Berücksichtigung der Nachweisgrenze von $0,0378 \mu\text{g/ml}$ für die 12 untersuchten Kaffeeproben nach dem üblicherweise hier angewandten Verfahren (halbe NWG) bleibt das Schätzergebnis insgesamt jedoch im gleichen Rahmen.

Ursache für das hohe Ergebnis ist ein einziges positives Messergebnis von Pfannhauser et al. (1994). Legt man nur die Nachweisgrenzen aktueller (negativer) Messergebnisse zugrunde, beträgt die Aufnahme nur noch etwa ein Fünftel, geht damit aber noch immer wegen des hohen Verzehrs und der recht hohen NWG der BfR-Messmethode mit einem hohen Anteil in das Schätzergebnis zur DEHP-Aufnahme ein.

5.4.3.19 Kartoffeln

Die Messergebnisse von DEHP in Kartoffeln erlaubten keine zufriedenstellende Verteilungsanpassung wie auch keine deskriptive statistische Beschreibung. Aus diesem Grunde wurde eine Dreiecksverteilung (nach Verteilungsmodell 3) definiert. Die Dreiecksverteilung hatte als niedrigsten Wert 0 (Null), als Modalwert $0,1 \mu\text{g/g}$ (NWG) und als Maximalwert $0,2 \mu\text{g/g}$. Die Unsicherheit bei dieser Verteilungsart ist hoch, allerdings ist der Schätzer relativ stabil, was sich an der geringen Schwankungsbreite des Schätzergebnisses zeigt.

In Poolproben wurde in der Schweiz im Jahre 1999 von Kuchen et al. ein Wert von $0,08 \mu\text{g/g}$ gemessen, der dem mittleren unteren Bereich der Dreiecksverteilung zugeordnet werden kann.

Bezüglich der Betrachtung von Variation und Unsicherheit gilt bei den Kartoffeln dieselbe Feststellung wie für Kaffee. Die Verteilung ist durch Parameter charakterisiert, die einen relativ engen Rahmen umfassen. Dies ist hauptsächlich durch die Dreiecksverteilung bedingt, die aufgrund der schlechten Datenlage formuliert wurde. Auch hier dürfte die Unsicherheit die Verteilung der Expositionsschätzwerte stärker als die Variation charakterisieren.

Die Unsicherheiten der Schätzung der DEHP-Aufnahme durch Kartoffeln beruhen hauptsächlich auf der schlechten Datenbasis der Messdaten. Es ist zu vermuten, dass realistische Gehalte eher im unteren Bereich der hier angegebenen Daten angesiedelt sind und der Höchstwert ein Ausreißer ist. Von den wenigen gemessenen Proben liegt nur eine oberhalb der Nachweisgrenze. Letztere ist nicht bei allen Messungen gleich hoch, was die Unsicherheit noch erhöht. Das Ergebnis der Schätzung der Aufnahme von DEHP durch Kartoffelverzehr kann daher als hoch unsicher eingeschätzt werden, es beeinflusst allerdings das Gesamtergebnis nicht relevant.

Als mittlerer Schätzer der verteilungsbasierten Aufnahmeschätzung für Kartoffeln wurde 0,08 bis 0,09 µg/kg KG und Tag, sowie 0,1 bis 0,11 µg/kg KG und Tag für den arithmetischen Mittelwert ermittelt.

5.4.3.20 Margarine

Die Messergebnisse von DEHP in Margarine lagen bis auf zwei Werte oberhalb der Nachweisgrenze, daher konnte das Modell 1 angewendet werden, das eine zufriedenstellende Verteilungsanpassung ermöglichte. Die Konzentrationen liegen zwischen 0,3 (5. Perzentil) und 7,3 (95. Perzentil) µg/g. Die Werte wurden bis auf zwei Messwerte vom Jahr 2005 vor 2000 gemessen. Der Trend zu geringeren Konzentrationen wurde durch Werte von Bärwinkel et al. (2000) (0,3 µg/g) und von Tsumara et al. (2002) (< NWG) bestätigt.

Die Beurteilung der Unsicherheit der Aufnahme von DEHP wurde als mittel bewertet. Dies liegt insbesondere daran, dass bei einer geringen Probenzahl, die zwar eine zufriedenstellende Verteilungsanpassung erlaubte, die Datenlage insgesamt als nicht ausreichend angesehen wurde. Die meisten Proben stammten aus Jahren vor 2000, die zwei Proben, die nach 2000 gemessen waren, lagen unterhalb der Nachweisgrenze, was den Schluss aber nicht zulässt, dass die Werte nach 2000 niedriger sind als vorher. Alle Punkte zusammengekommen bleibt eine deutliche Unsicherheit, das Gesamtergebnis scheint aber nicht beeinflusst zu werden.

Als mittlerer Schätzer der verteilungsbasierten Aufnahmeschätzung für Margarine wurde 0,04 bis 0,05 µg/kg KG und Tag und 0,23 bis 0,43 µg/kg KG und Tag für den arithmetischen Mittelwert ermittelt.

5.4.3.21 Mehl

Der Verzehr von Mehl ergibt sich aus der Verwendung für Gerichte (z. B. Pizza). Der Verzehrsanteil, der in Feinbackwaren, Brot und Teigwaren einfließt, ist nicht enthalten.

Die Messergebnisse von DEHP in Mehl erlaubten wegen des hohen Anteils an Werten unterhalb der Nachweisgrenze keine zufriedenstellende Verteilungsanpassung wie auch keine deskriptive statistische Beschreibung. Auch die zusätzlichen Daten aus Kanada (Page & Lacroix 1995, Messergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze NWG) geben keinen zusätzlichen Aufschluss. Für die Anwendung des Middle Bound-Konzeptes wurde neben Minimum (0) und Maximum (0,8 µg/g) ein Median von 0,05 µg/g (entspricht halbe Nachweisgrenze) ermittelt, der als Modalwert für eine Dreiecksverteilung (nach Verteilungsmodell 3) herangezogen wurde.

Das 5. (0,0016 µg/kg KG und Tag) und das 95. Perzentil (0,2 µg/kg KG und Tag) der Aufnahme unterscheiden sich um zwei Dekaden, was die deutliche Streubreite ausdrückt. Der arithmetische Mittelwert liegt allerdings nur etwa doppelt so hoch wie der Median, was auf eine nur leichte Rechtsschiefe der Verteilung hindeutet. Die Unsicherheit der Schätzung der Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Mehlprodukten ist dadurch begründet, dass die relativ geringe Zahl von Proben vor dem Jahr 2000 gemessen wurde. Die Tatsache, dass nach dem Jahr 2000 nur Werte ($n = 2$) unterhalb der Nachweisgrenze gemessen wurden, könnte die These unterstützen, dass dies Folge der verbesserten Analytik sein könnte. Diese Annahme erhöht aber die Unsicherheit, die mit dem Schätzergebnis verbunden ist. Das numerische Ergebnis der Schätzung ist niedrig, die Sensitivität auf das Gesamtergebnis gering.

Als mittlerer Schätzer der verteilungsbasierten Aufnahmeschätzung für Mehl wurde 0,03 µg/kg KG und Tag (Median) und 0,05 bis 0,06 µg/kg KG und Tag für den arithmetischen Mittelwert errechnet.

5.4.3.22 Milch

Eine zufriedenstellende Datenlage der Messungen der Konzentrationen von DEHP in Milch erlaubt es, eine akzeptable Schätzung vorzunehmen, bei einer hohen Zahl von Werten (20) unterhalb der Nachweisgrenze. Die 38 Messungen oberhalb NWG ergeben eine gute Anpassung nach Anderson-Darling an eine inverse Gauß'sche

Verteilung. DEHP wurde darüber hinaus in einer größeren Zahl von Poolproben gemessen, die allesamt das Ergebnis der Verteilungsanpassung bestätigen.

Die hohe Variabilität des Schätzergebnisses ergibt sich aus den in Tabelle 18 angegebenen Daten. Das 95. Perzentil der Konzentrationen liegt mit $0,45 \mu\text{g/g}$ etwa um drei Dekaden höher als das 5. Perzentil. Die Unsicherheiten sind hier vor allem dadurch bedingt, dass ältere Proben analysiert wurden. Allerdings sind alle Konzentrationen niedrig, was die Bedeutung des Milchkonsums für das Gesamtschätzergebnis reduziert. Nimmt man die fehlende Repräsentativität der Proben aus, so ergibt sich Alles in Allem eine geringe Unsicherheit. Dieser Eindruck wird durch die gute Anpassung der Messpunkte unterstützt.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Milchkonsum beträgt $0,03$ bis $0,05 \mu\text{g/kg KG und Tag}$ (Medianwert) und $0,1$ bis $0,14 \mu\text{g/kg KG und Tag}$ (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.23 Mineralwasser

Die hier untersuchten Mineralwässer stammen aus verschiedenen Herkunftsländern. Nur wenige Proben aus Deutschland wurden untersucht. In den verschiedenen Ländern sind Mineralwässer unterschiedlich definiert, sodass hier keine einheitliche Lebensmittelgruppe vorliegt, „Bottled water“ kann z. B. einfaches Wasser sein, das in Flaschen abgefüllt wurde. In 13 von 37 Proben wurde DEHP nachgewiesen in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze bis $0,006 \mu\text{g/g}$.

Weitere Messungen in Poolproben aus verschiedenen Ländern ergaben ebenfalls Werte unterhalb der Nachweisgrenze, mit einer Ausnahme aus Kroatien, wo ein Maximalwert von $0,05 \mu\text{g/g}$ und ein mittlerer Wert von $0,009 \mu\text{g/g}$ verzeichnet wurde (Bosnir et al. 2007).

Das Schätzergebnis wurde unter Nutzung der besten Anpassung der Messwerte ermittelt, wobei 24 gemessene Konzentrationen und 13 Werte unterhalb der Nachweisgrenze vorlagen. Der große Abstand zwischen dem 95. Perzentil und dem Mittelwert spricht für hohe Variabilität, während die Schiefe der Verteilung nicht so stark ausgeprägt ist. Die Anpassung der Messdaten an eine LogLogistische Verteilungsfunktion gelingt allerdings gut, bei der qualitativen Unsicherheitsanalyse wird nur

geringe Unsicherheit festgestellt, so dass diese Schätzung als stabil bezeichnet werden kann.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Mineralwasser beträgt 0,0015 bis 0,002 µg/kg KG und Tag (Medianwert) und 0,004 bis 0,008 µg/kg KG und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.24 Nicht emulgierte Fette und Öle

Die Konzentrationen von DEHP in nicht emulgierten Fetten und Ölen ergaben eine gute Verteilungsanpassung. Von den 163 insgesamt gemessenen Proben lagen 95 unterhalb der NWG und 59 darüber. Die beste Anpassung wurde für die LogLogistische Verteilung erzielt, die für die Schätzung der Exposition verwendet wurde.

Messergebnisse aus weiteren Studien, die Poolproben untersuchten, liegen im Bereich der o. g. Verteilung im mittleren bis oberen Bereich, sodass angenommen werden kann, dass die Schätzung hier ohne größere Unsicherheiten vorgenommen werden konnte.

Das Ergebnis wird durch eine relativ schmale und rechtsschiefe Verteilung charakterisiert. Die gemeinsame Betrachtung von flüssigen Ölen und gehärteten Fetten in einer Kategorie zeigt zwar eine Heterogenität, die Unsicherheiten erzeugen kann. So werden die Fette unterschiedlich verpackt, was hier für die Schätzung wegen einer unzureichenden Datenbasis unberücksichtigt blieb. Auch wenn die Daten nicht repräsentativ sind, so kann die Unsicherheit insgesamt als gering bezeichnet werden. Allerdings trägt die Lebensmittelgruppe selbst in einem hohen Maße zum Gesamtergebnis bei.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von nicht emulgierten Ölen und Fetten beträgt 0,09 µg/kg KG und Tag (Medianwert) und 0,24 bis 0,42 µg/kg KG und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.25 Nüsse und Ölsaaten

Bei den hier untersuchten Nüssen handelt es sich, von zwei Ausnahmen (Mandeln, Erdnüsse) abgesehen, um Haselnüsse (gemahlen, geraspelt oder ganz) und Kürbiskerne. Unterschiede in den Konzentrationen von DEHP sind nicht zu erkennen.

Aufgrund der hohen Zahl von Nicht-Verzehrern beträgt der Median dieser Aufnahmeschätzung Null, Mittelwert und 95. Perzentil liegen relativ dicht beieinander, der Faktor ist kleiner als zwei. Auch wenn die Zahl der mehrheitlich vor dem Jahr 2000 gemessenen Proben klein ist, so kann diese Schätzung als gering unsicher eingeordnet werden. Wegen des großen Unterschiedes zwischen median- und mittelwert-basiertem Schätzergebnis ist hier bei letzterem von einer Überschätzung auszugehen.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Nüssen beträgt 0,0 µg/kg KG und Tag (Medianwert) und 0,09 bis 0,63 µg/kg KG und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.26 Obst

Die Gruppe umfasst alle Obstsorten, in jeglicher Zubereitungsart. Es liegt eine breite Palette von verschiedenen Obstarten vor, mit überwiegender Zahl von Messungen unterhalb der Nachweisgrenze. Da keine ausreichenden Daten für eine Verteilungsanpassung vorhanden waren, wurde eine Dreiecksverteilung definiert. Ergänzende Informationen aus der Studie von Kuchen et al. (1999) bestätigen diese Annahmen. Die Konzentrationen aus den Poolproben verschiedener Obstsorten lagen im unteren bis mittleren Bereich der Verteilung.

Die relativ hohen Aufnahmewerte sind allein durch die hohen Verzehrswerte zu erklären. Der Median des Verzehrs liegt bei ca. 3 g/kg, das 95. Perzentil bei ca. 9 g/kg. Das entspricht einer Aufnahmemenge von 200 bis 600 g Obst pro Tag. In diesem Falle wird die Variation der Aufnahmeschätzung daher überwiegend durch die Verzehrswerte bestimmt. Die Tatsache, dass die Mehrzahl der Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze liegt, spricht für eine geringe Unsicherheit. Die Unsicherheit dieser Schätzung ergibt sich hier durch die technisch bestimmte Nachweisgrenze.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Obst beträgt 0,22 bis 0,26 µg/kg KG und Tag (Medianwert) und 0,35 bis 0,38 µg/kg KG und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.27 Rahm

Hier liegt eine homogene Lebensmittelgruppe vor, die im Wesentlichen süße und saure Sahne umfasst. Mit 24 Messdaten gelingt eine akzeptable Anpassung der Verteilung.

Informationen über Messdaten von Poolproben aus der Schweiz (Kuchen et al. 1999) und aus Deutschland (Bärwinkel et al. 2000) bestätigen die Werte. Da alle Werte der Verteilung vor dem Jahr 2000 gemessen wurden, wäre auch die Berücksichtigung der in Norwegen (Castle et al. 1990) gemessenen Werte noch vertretbar, die dem 60. bis 70. Perzentil der Verteilung entsprechen. Insgesamt dürften die Werte aber eher zu hoch liegen. Der Abstand zwischen 5. und 95. Perzentil ist hoch, die Verteilung ist durch eine ausgeprägte Rechtsschiefe charakterisiert. Abgesehen davon, dass hier nicht-repräsentative Daten verwendet und die Werte vor dem Jahr 2000 gemessen wurden, werden keine besonderen Kennzeichen von Unsicherheit registriert.

Die mittlere Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Rahm beläuft sich auf 0,04 bis 0,05 µg/kg KG und Tag für den Median und 0,09 bis 0,12 µg/kg KG und Tag für den Mittelwert.

5.4.3.28 Säfte

Bei den Fruchtsäften handelt es sich um Säfte und Nektare aus jeglichen Früchten und Obst und deren Mischungen. Die Liste der Säfte reicht von Herstellernamen bis hin zu genau bezeichneten Saftnamen. Gemüsesäfte sind mit eingeschlossen, die Informationen zu Verpackungen sind uneinheitlich und nur teilweise angegeben. Ein großer Teil der Proben wurde im Rahmen dieses Projekts untersucht, die Werte lagen ausnahmslos unterhalb der Nachweisgrenze.

Ergänzend sind die von Kuchen et al. (1999) gemessenen Werte aus der Schweiz in Rechnung zu stellen, die einen Wert in einer Poolprobe aus 21 verschiedenen

Obstsorten von 0,04 µg/g ergab. Bei den insgesamt recht niedrigen Werten entspricht diese Konzentration in etwa dem 40. Perzentil.

Aufgrund des Anteils von Nicht-Verzehrern über 5 % ergibt das Schätzergebnis für das 5. Perzentil einen Wert von Null. Die Abstände von Median, arithmetischem Mittelwert und 95. Perzentil spiegeln die typische rechtsschiefe Verteilung wieder, die insbesondere auch Ausdruck der Verzehrsgewohnheiten ist, bei denen ein geringer Anteil in der Bevölkerung erhebliche Mengen an Säften konsumiert. Der Median des Saftkonsums beträgt 0,14 g/kg KG, das 95. Perzentil aber 8,3 g/kg KG bei den Verzehrern. Das würde eine getrunkene Menge von 10 ml bzw. 500 bis 600 ml bedeuten. Dadurch ergeben sich erhebliche Unterschiede beim Schätzergebnis. Auch hier liegt ein großer Anteil der gemessenen Werte unterhalb der Nachweisgrenze.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Säften beträgt 0,008 bis 0,017 µg/kg KG und Tag (Medianwert) und 0,16 bis 0,34 µg/kg KG und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.29 Salz und Gewürze

Nur wenige Proben wurden in der Kategorie Salz und (getrocknete) Gewürze gemessen. Teilweise wurden hohe Konzentrationen nachgewiesen. Die Konzentration im Salz war deutlich geringer als die in den Gewürzen. Wegen der geringen Probenzahl wurde eine Dreiecksverteilung generiert, um den hier erfassten Konzentrationsbereich zu beschreiben.

Die Unsicherheiten sind überwiegend durch die Messwerte bestimmt, die durch die Heterogenität der Lebensmittel bedingt ist, die die große Breite der Konzentrationen bedingt. Auch wenn die Verteilungsanpassung die Bandbreite gut beschreibt, so muss die geringe Probenzahl und der Messzeitpunkt vor dem Jahr 2000 als weitere Unsicherheitsfaktoren berücksichtigt werden.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Salz und getrockneten Gewürzen beträgt 0,005 bis 0,57 µg/kg KG und Tag (Medianwert) und 0,004 bis 0,61 µg/kg KG und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.30 Schokolade und -erzeugnisse, Speiseeis

In dieser Kategorie liegen, wie in vielen anderen auch, nur wenige verwertbare Messwerte vor. Nur ein kleiner Teil lag unterhalb der Nachweisgrenze, sodass die Verteilung der gemessenen Werte dargestellt werden kann, aber eher durch Unsicherheiten als durch Variation beschrieben werden muss. Die Probenauswahl erstreckt sich von Schokolade über Schoko- und Müsliriegel bis hin zum Speiseeis und ist damit außerordentlich heterogen, was sich auch in der Beurteilung der Unsicherheiten widerspiegelt. Die Messungen erfolgten vor dem Jahr 2000, sind aufgrund der Probenzahl nicht repräsentativ und müssen daher hinsichtlich ihrer Unsicherheit als mittel eingestuft werden.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Schokolade und Süßwaren beträgt 0,007 bis 0,02 µg/kg KG und Tag (Medianwert) und 0,07 bis 0,12 µg/kg KG und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.31 Spirituosen

Die Kategorie Spirituosen zeigt eine insgesamt sehr homogene Gruppe, nämlich ausschließlich Wodka, der teilweise aromatisiert ist. Es handelt sich um Daten, die 1995 in den USA gemessen wurden. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass über diese Quelle keine wesentliche Exposition erwartet werden muss. Immerhin wurden viele Proben untersucht, mit nur einem kleinen Anteil an Werten unterhalb der NWG. Die geringe Verzehrsmenge ergibt eine geringe Aufnahme.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Spirituosen beträgt 0 µg/kg KG und Tag (Medianwert) und 0,008 bis 0,02 µg/kg KG und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.32 Teigwaren

Die Kategorie Teigwaren wird ausschließlich durch Nudelprodukte bestimmt. Allerdings wurde nur eine sehr kleine Zahl von Proben untersucht, die Konzentrationen lagen im Allgemeinen niedrig. Die Unsicherheit der Expositionsschätzung wird durch die geringe Probenzahl und den Zeitpunkt der Messung (vor dem Jahr 2000) bestimmt. Allerdings

zeigt die insgesamt geringe Höhe des Schätzergebnisses, dass Teigwaren eher gering zur Exposition mit DEHP beitragen.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Teigwaren beträgt 0,006 bis 0,007 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag (Medianwert) und 0,009 bis 0,01 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.33 Trinkwasser

Von den insgesamt 46 Proben wurden 33 karbonisierte und 13 nicht karbonisierte Proben gemessen. Karbonisiertes Wasser hat diesen Daten zufolge deutlich höhere Gehalte als nicht karbonisiertes Wasser. Der Anteil der Werte unterhalb der Nachweisgrenze ist bei den nicht angereicherten Proben höher, mit entsprechend wenigen Proben, die messbare Werte aufwiesen. Diese lagen aber um einen Faktor 200 (Mittelwerte) bzw. 50 (Mediane) deutlich unter denen von karbonisiertem Wasser. Insgesamt ist die Exposition aber gering.

Die Simulation der Aufnahme von DEHP wurde mit allen Proben durchgeführt, was eine leichte Unsicherheit hinsichtlich der Aufnahme von DEHP durch unbehandeltes Trinkwasser bewirkt. Die Schätzung der Aufnahme durch Trinkwasser kann insgesamt als gering unsicher betrachtet werden, auch wenn die Werte nicht in Deutschland oder der EU, sondern in den USA erhoben wurden, da Trinkwasser zu keiner nennenswerten Aufnahme von DEHP führt.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Trinkwasser beträgt 0,0004 bis 0,0005 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag (Medianwert) und 0,01 bis 0,08 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.34 Wein

Es handelt sich bei den verwendeten Daten um eine kanadische Untersuchung. Die Herkunft des Weines ist nicht beschrieben, wohl aber die Verpackungsart, wobei Kunststoffverschlüsse genannt werden. Alle Werte liegen oberhalb der Nachweisgrenzen, sind aber insgesamt niedrig und liegen eng beieinander. Aus diesem Grunde wurde für die Messwerte eine Dreiecksverteilung gebildet mit Minimum (0), Maximum

(0,03 µg/g = höchster gemessener Wert) und einem Modalwert (0,017 µg/g = Mittelwert aller Proben).

Eine größere Zahl von zusätzlichen Untersuchungen auf DEHP in Wein ist in der Literatur zu finden. Allerdings ergaben die meisten Messungen hiervon (Page & Lacroix 1995; Rudy & Scholten 2004 sowie Tsumara et al. 2002) Werte unterhalb der Nachweisgrenzen. In einer italienischen Studie (De Carlo et al. 2008) wurde allerdings DEHP in verschiedenen regionalen Pools gefunden. Die maximalen Werte lagen hier deutlich höher als in der beschriebenen Dreiecksverteilung.

Unsicherheiten bei der Schätzung der DEHP-Aufnahme sind in erster Linie in der kleinen Zahl der untersuchten Proben zu sehen, es handelt sich um eine sehr spezielle Auswahl von Proben (kunststoffverschlossene Behälter). Das insgesamt niedrige Ergebnis der Schätzung hat dabei aber trotz der Unsicherheiten keinen nennenswerten Einfluss auf die Gesamtschätzung. Eine Schätzung unter Verwendung der Daten von De Carlo et al. (2008) würde zwar eine deutlich höhere, insgesamt aber doch unbedeutende Aufnahme ergeben.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Wein beträgt 0,0006 bis 0,001 µg/kg KG und Tag (Medianwert) und 0,005 bis 0,008 µg/kg KG und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.3.35 Würzsoßen, Mayonnaise und -soßen

Die Würzen und Würzsoßen werden hauptsächlich durch Mayonaisseprodukte vertreten sowie einige Salatdressings. Diese Gruppe wies von allen Lebensmittelgruppen die höchsten Werte auf, was auf den hohen Fettgehalt und die Verpackungssart (Gläser mit Twist-Off-Verschlüssen) zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grunde unterliegen die Messergebnisse innerhalb der Gruppe einer großen Schwankungsbreite.

Unsicherheiten werden hauptsächlich durch extreme Konzentrationsunterschiede verursacht. Von den gemessenen Proben weist ein Teil (ca. 2/3) Werte unterhalb der Nachweisgrenze auf, der andere Teil aber extrem hohe Werte. Eine Zusammenfassung in einer Lebensmittelgruppe verbietet sich eigentlich, eine Trennung ist aber wegen fehlender Gehaltsdaten zu Würzsoßen nicht möglich. Eventuell könnte die

Herkunft der Proben für die Unterschiede (Deutschland vs. Europa) verantwortlich sein. Um diese Frage zu beantworten, müsste die Herkunft allerdings klarer und eindeutiger charakterisiert sein. Auch können die hohen Werte nicht als Ausreißer gewertet werden, da die Messergebnisse wegen der speziellen Form des Lebensmittels (hoher Fettgehalt) und der Verpackung als plausibel angenommen werden müssen. Die starke Schwankungsbreite des Ergebnisses der 100 Simulationen mit jeweils 500 Iterationen verdeutlicht die Unsicherheit des Schätzergebnisses. Diese Unsicherheit kommt besonders deutlich durch den erheblichen Unterschied zwischen den Schätzergebnissen auf Median- und Mittelwertbasis zum Ausdruck. Der Anteil dieser LM-Gruppe an der Gesamtexposition liegt bei Erwachsenen bei 20 bis 30 %. Bei Kindern und Jugendlichen kann er sogar noch höher ausfallen (Kapitel 5.3).

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Würzsoßen und Mayonnaisen beträgt für den gewählten Ansatz 0,04 bis 0,06 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$ (Medianwert) und 2,9 bis 14,4 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$ (arithmetischer Mittelwert).

Aufnahmeschätzung Mayonnaisen

Wie in Abbildung 14 gezeigt, lagen die höchsten Konzentrationen in der Kategorie Würzen und Würzsoßen zwischen 0,5 und 201 $\mu\text{g/g}$. Da durch die Verteilungsanpassung dieser Werte gemeinsam mit den deutlich geringeren Konzentrationen erhebliche Unschärfen in der Schätzung entstehen können, wurden diese Werte einer gesonderten Rechnung unterzogen. Das Szenario basiert darauf, dass eine bestimmte (hoch belastete) Mayonnaise von jeglicher Person und Menge verzehrt werden kann. Aus diesem Grunde wurden die individuellen Messwerte mit den Verteilungen der Verzehrswerte multipliziert (Abbildung 14). Durchschnittlich wird lediglich zweimal im Monat ein Produkt dieser Gruppe von den 7766 Verzehrerinnen konsumiert.

Die mittleren Werte (Mediane dieser Schätzung lagen zwischen 0,01 und 1,91 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$), die auf den arithmetischen Mittelwerten basieren, liegen zwischen 0,01 und 3,86 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$. Das 95. Perzentil der Schätzung ist maximal 11,12 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$.

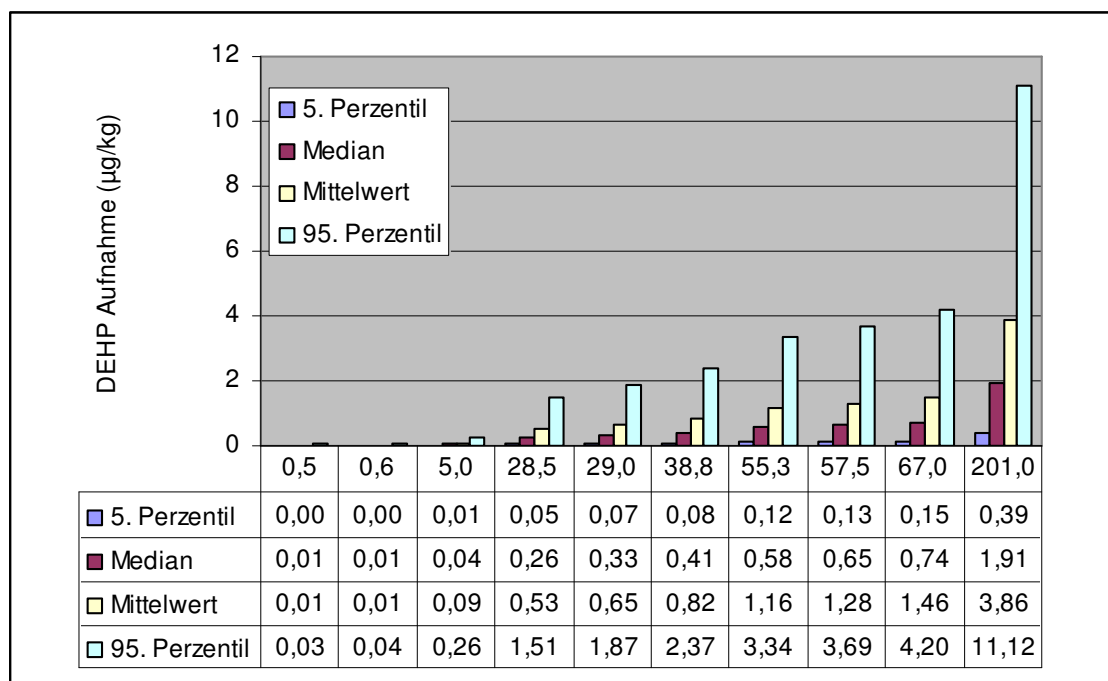


Abbildung 14: Aufnahmeschätzung Mayonnaise. Multiplikation der Einzel-Messwerte mit Verteilungen (RiskPearson6(3,2546;1,9593;0,0066435)) des Mayonnaise-Verzehrs

5.4.3.36 Zucker, Zuckerwaren

In dieser Gruppe von Süßwaren liegen nur 5 Messergebnisse mit hoher Schwankungsbreite vor, was sich entsprechend im Ergebnis niederschlägt.

Die Unsicherheiten dieser Schätzung liegen in der geringen Probenzahl mit hoher Schwankungsbreite und der damit verbundenen Unsicherheit hinsichtlich der Heterogenität, fehlenden Repräsentativität und des Messzeitpunktes vor dem Jahre 2000.

Der mittlere Schätzwert für die Aufnahme von DEHP durch Konsum von Zucker und Zuckerwaren beträgt 0,09 bis 0,13 µg/kg KG und Tag (Medianwert) und 0,22 bis 0,27 µg/kg KG und Tag (arithmetischer Mittelwert).

5.4.4 Zusammenfassende Betrachtung der 37 Lebensmittelgruppen

In Kapitel 5.4.3 sind die Ergebnisse der individuellen, verteilungsbasierten Schätzungen dargestellt, bei denen die Abhängigkeit von individuellen Verzehrsgewohnheiten nicht berücksichtigt wurde. Die gemeinsame probabilistische Simulation aller LM-Gruppen inklusive der Summe berücksichtigt diese Abhängigkeit.

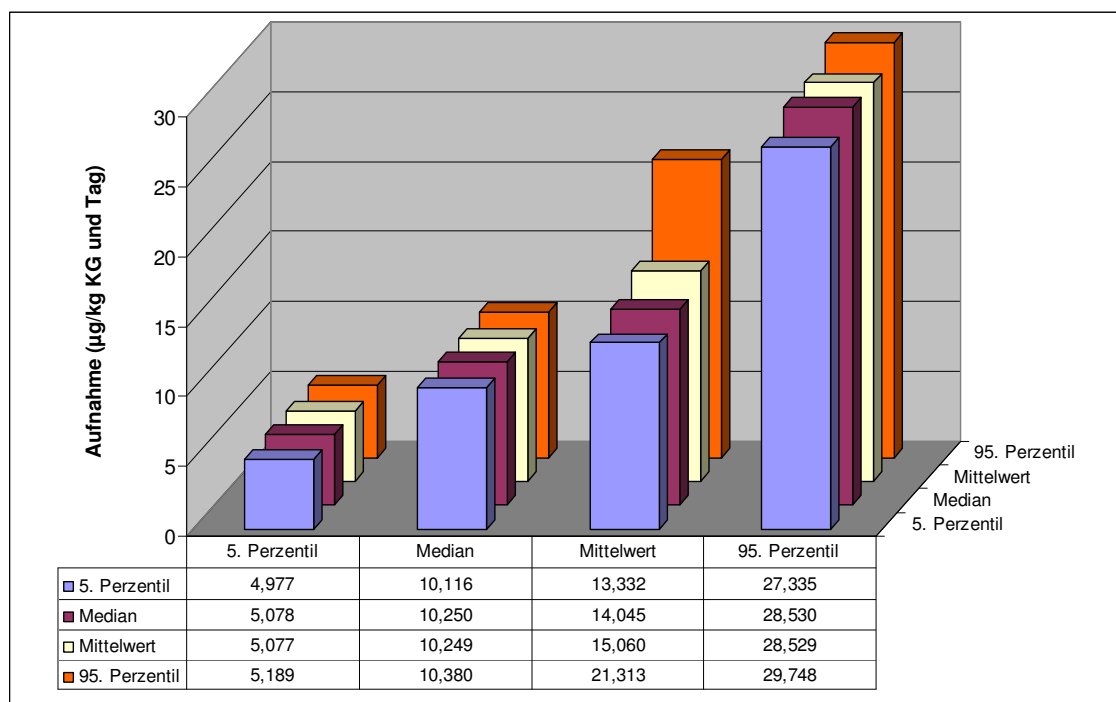


Abbildung 15: Probabilistische Schätzung der Aufnahme von DEHP durch Lebensmittelverzehr. Ergebnis von 100 x 500 Iterationen

Abbildung 15 zeigt das Ergebnis der 100-mal durchgeführten jeweils 500 Iterationen für 37 LM-Gruppen. Das 5. Perzentil dieser Schätzung der Gesamtaufnahme von DEHP liegt zwischen 4,9 und 5,2 µg/kg KG und Tag, der Median zwischen 10,1 und 10,4 µg/kg KG und Tag. Der entsprechende deterministische Wert beträgt 3,57 µg/kg KG und Tag und weicht damit erheblich nach unten ab. Der arithmetische Mittelwert dieser iterativen Schätzung liegt bei Werten zwischen 13,3 und 21,3 µg/kg KG und Tag. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den Summen der individuell durchgeführten Schätzungen (Tabelle 18) überein. Der entsprechende deterministisch geschätzte Wert liegt mit 9,3 µg/kg KG und Tag etwas niedriger. Das 95. Perzentil der gemeinsam durchgeführten Iteration liegt zwischen 27,3 und 29,7 µg/kg KG und Tag entsprechend der rechtsschiefen Verteilung. Damit stimmen die Schätzergebnisse der probabilistischen gut mit denen der deterministischen Schätzung überein.

Die mittleren Aufnahmewerte können dabei als durchschnittliche Aufnahme in der breiten Bevölkerung gewertet werden. Die probabilistische Schätzung berücksichtigt dabei alle möglichen Kombinationen von Verzehr und Gehalt. Je weiter sich die Werte allerdings zum rechten Rand der Verteilung hin bewegen, umso stärker gehen höhere

Verzehrmengen gepaart mit höheren Konzentrationen von DEHP in den Lebensmitteln in die Rechnung ein. Auch sehr hoch kontaminierte, aber in geringeren Mengen verzehrte Lebensmittel müssen hier einbezogen werden wie auch die sehr hoch verzehrten, aber weniger hoch kontaminierten Lebensmittel. Hier finden sich ebenso die markentreuen Verzehrer von höher kontaminierten Produkten wieder wie auch die Personen, die eine besondere Vorliebe für bestimmte Lebensmittel (z. B. Mayonnaise) haben, die in bestimmten Fällen auch höher belastet sein können.

5.4.5 Werte unterhalb der Nachweisgrenzen

Die Einzelwerte weisen erhebliche Schwankungen der Nachweisgrenzen auf. Diese sind vor allem abhängig von den untersuchten Matrices. Man findet aber auch bei den älteren Untersuchungen die höheren Nachweisgrenzen, was die schon erwähnten Unsicherheiten hoher Werte bei älteren Messungen untermauert. Auf das Blindwertproblem, das sich aus dem ubiquitären Vorkommen von DEHP ergibt, ist erneut hinzuweisen. Probleme entstehen dann, wenn viele Messergebnisse unterhalb der Nachweisgrenzen liegen, diese hoch sind und es sich um ein hoch verzehrtes Lebensmittel handelt. Die am höchsten belasteten Lebensmittel sind die fetthaltigen, die auch die höchsten Nachweisgrenzen aufweisen. Insofern relativiert sich das Problem, da bei diesen Lebensmitteln die Zahl der Messergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze gering ist. Bei denen, die niedrige bzw. sehr niedrige Nachweisgrenzen aufweisen (z. B. Mineralwasser), ist trotz hohen Verzehrs die Aufnahmemenge gering. Nimmt man alle Nachweisgrenzen zusammen, so ergibt sich bei Anwendung eines Middle Bound-Ansatzes eine Gesamtaufnahme von ca. 0,5 µg/kg KG und Tag. Die Überschätzung der Gesamtaufnahme durch Unsicherheiten, die durch die Werte unterhalb der Nachweisgrenze bedingt sind, liegt damit unter 10 %. Für die probabilistischen Schätzungen gilt dieser Fehler nicht, da die Werte unterhalb der Nachweisgrenze in die Rechnung mit einbezogen wurden.

5.5 Schätzung der DEHP-Aufnahme, aggregierte Lebensmittelklassen

Wie in Tabelle 4 angegeben, stellen sich die betrachteten 37 Lebensmittelgruppen als Untergruppen von 10 Lebensmittelhauptgruppen dar. Im Folgenden wird eine Expositi-

tionsschätzung für DEHP vorgestellt, die auf diesen 10 Hauptgruppen basiert. Das Vorgehen ist dasselbe wie für die zuvor gezeigte Schätzung der Exposition in Kapitel 5.4.3. Die Verteilungsanpassungen sind den Darstellungen dem Anhang zu entnehmen. Die Aufnahmeschätzungen für die aggregierten LM-Gruppen wurden analog wie oben beschrieben durchgeführt. Für die Mediane und Mittelwerte der Schätzungen wurden die Summenwerte ermittelt. Die Berechnung von Summen konservativer Schätzer ist nicht vorgesehen. Die Summe der 95. Perzentilen würde z. B. bedeuten, dass mindestens 5 % der Bevölkerung jeden Tag hohe Mengen mit hohen Konzentrationen verzehren würde, was äußerst unwahrscheinlich ist. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 21 gelistet und in Abbildung 16 als Verteilung dargestellt.

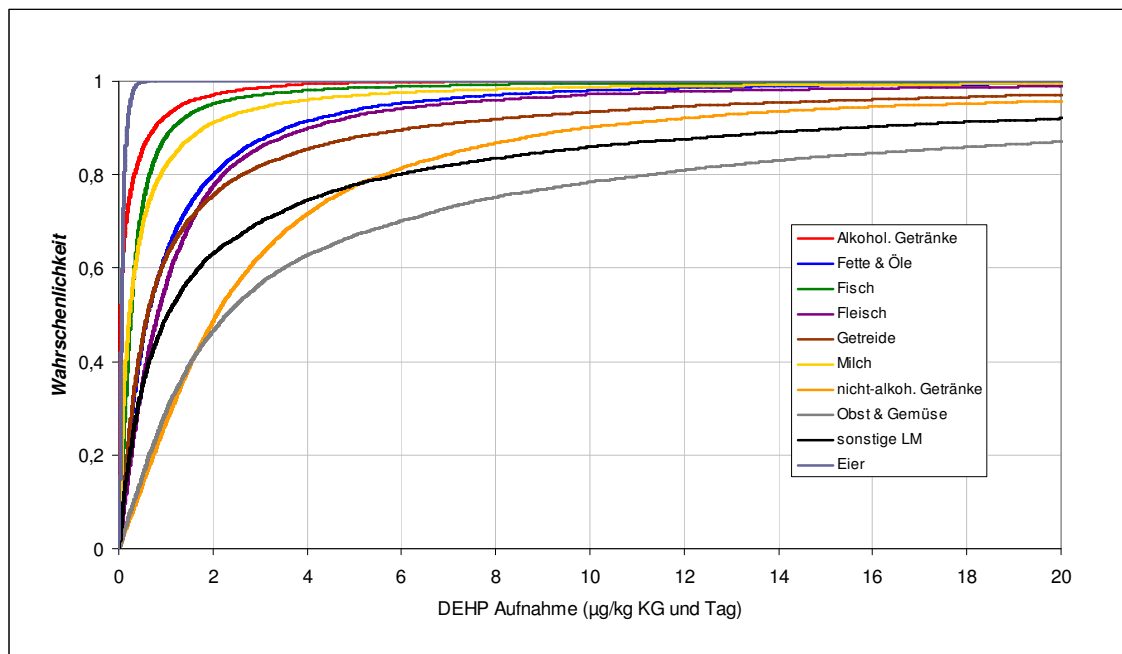


Abbildung 16: Zusammenstellung der Schätzungen der DEHP-Aufnahme durch Lebensmittelverzehr. Betrachtung von aggregierten Lebensmittelgruppen (Ergebnis einer Simulation mit 10.000 gleichzeitigen Iterationen aller Daten)

Auch hier wurden die jeweils besten Anpassungen laut Anderson-Darling Testwert verwendet (Tabelle 20). In einem Fall wurde keine Verteilung angepasst, sondern wegen der schlechten Datenlage eine trianguläre Verteilung formuliert (Eier). Diese LM-Gruppe unterscheidet sich als einzige nicht von den Kategorien in Kapitel 5.4.3.

Lebensmittel		n	NWG	n < NWG	BG	n < BG		Verteilung
Alkoholische Getränke	Probe	94	0,02	23	0,02	6	G	RiskWeibull(1,3632;0,17107)
	Verzehrer	13.557					V	RiskPearson6(0,46259;28,217;158,48)
	Nicht-Verzehrer	1.814						
Eier	Vergl. Tabelle 17 (identische Berechnungsgrundlagen)							
Fette und Öle	Probe	216	1	102	kA	9	G	RiskBetaGeneral(0,91759;3,358;0;16,196)
	Verzehrer	15.362					V	RiskPearson6(3,5532;10,184;1,3019)
	Nicht-Verzehrer	9						
Fisch und -erzeugnisse	Probe	38	bis 0,5	5	bis 1	11	G	RiskLoglogistic(0;0,11049;1,6552)
	Verzehrer	13.276					V	RiskPearson6(1,8584;9,2883;1,684)
	Nicht-Verzehrer	2.095						
Fleisch und -erzeugnisse	Probe	58	bis 0,5	14	bis 1	6	G	RiskPearson6(1,9645;1,3685;0,18816)
	Verzehrer	15.237					V	RiskGamma(2,2398;0,63164)
	Nicht-Verzehrer	134						
Getreide und -erzeugnisse	Probe	108	bis 0,1	28	0,002 bis kA	8	G	RiskInvgauss(0,77814;0,094967)
	Verzehrer	15.366					V	RiskPearson6(5,1497;37,352;24,944)
	Nicht-Verzehrer	5						
Milch, Milchprodukte	Probe	147	bis 0,1	20	bis 0,1	2	G	RiskPearson6(0,55124;2,3703;2,878)
	Verzehrer	15.365					V	RiskPearson6(1,863;7,1829;12,373)
	Nicht-Verzehrer	6						
nicht-alkoholische Getränke	Probe	205	bis 0,05	101	bis 0,135	16	G	RiskPearson6(0,34984;1,5817;0,10645)
	Verzehrer	15.370					V	RiskBetaGeneral(4,2125;45,886;0;362,95)
	Nicht-Verzehrer	1						

Lebensmittel		n	NWG	n < NWG	BG	n < BG		Verteilung
Obst, Gemüse	Probe	55	0,2	28	kA	0	G	RiskLognorm(1,4544;10,281)
	Verzehrer	15.368					V	RiskPearson6(4,4433;12,596;26,106)
	Nicht-Verzehrer	3						
sonstige Lebensmittel	Probe	54	bis 1	21	kA	0	G	RiskLoglogistic(0;0,87226;0,62113)
	Verzehrer	15.368					V	RiskPearson6(1,9334;8,9168;3,4131)
	Nicht-Verzehrer	3						

Tabelle 20: Verteilungen von DEHP-Gehalt und Verzehr der 10 aggregierten Lebensmittelgruppen für die DEHP-Aufnahmeschätzung (G: Gehalt, V: Verzehr)

LM-Gruppe	5. Perzentil [$\mu\text{g}/(\text{kg KG d})$]				Median [$\mu\text{g}/(\text{kg KG d})$]				Mittelwert [$\mu\text{g}/(\text{kg KG d})$]				95. Perzentil [$\mu\text{g}/(\text{kg KG d})$]			
	P5	Median	MW	P95	P5	Median	MW	P95	P5	Median	MW	P95	P5	Median	MW	P95
Alkohol. Getränke	0,00	0,00	0,00	0,00	0,024	0,03	0,03	0,05	0,23	0,27	0,27	0,33	1,11	1,33	1,34	1,60
Eier	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,05	0,05	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08	0,20	0,22	0,22	0,25
Fette & Öle	0,03	0,04	0,04	0,06	0,54	0,62	0,62	0,72	1,33	1,54	1,55	1,80	4,62	5,44	5,58	6,72
Fisch & Fischerzeugnisse	0,01	0,02	0,02	0,03	0,21	0,24	0,24	0,27	0,48	0,61	0,81	0,90	1,51	1,86	1,91	2,38
Fleisch & Fleischerzeugnisse	0,04	0,06	0,06	0,09	0,73	0,81	0,81	0,88	1,76	2,16	2,50	3,71	5,61	7,09	7,15	9,15
Getreide & Getreideerzeugnisse	0,03	0,04	0,04	0,06	0,51	0,60	0,60	0,70	2,38	2,86	2,93	3,67	9,20	12,26	12,55	16,37
Milch & Milchprodukte	0,03	0,04	0,04	0,06	0,74	0,84	0,85	0,97	2,52	3,34	3,85	5,98	8,48	10,77	11,24	14,83
Nicht-alkohol. Getränke	0,13	0,17	0,18	0,24	1,83	2,03	2,03	2,25	4,09	5,14	5,36	7,80	13,36	17,13	17,11	21,34
Obst & Gemüse	0,11	0,15	0,15	0,21	1,97	2,29	2,29	2,66	10,63	15,28	16,10	24,38	40,26	56,41	57,43	80,18
Sonstige LM	0,03	0,05	0,05	0,06	0,89	1,04	1,05	1,30	5,05	6,20	6,21	7,12	22,47	28,92	29,63	37,86

Tabelle 21: Ergebnisse der probabilistischen Schätzung der Aufnahme von DEHP über Verzehr von Lebensmitteln. Die Lebensmittel wurden, wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, zu 10 Lebensmittelgruppen aggregiert. Die probabilistische Schätzung wurden 100 Monte-Carlo-Simulationen mit jeweils 500 Iterationen durchgeführt

Die Betrachtung der Zusammenfassung der aggregierten Lebensmittel zeigt vier kritische Gruppen, die im Wesentlichen zur Aufnahme von DEHP beitragen: Fette, Getreide und Getreideprodukte, Milch und Milchprodukte, sowie Obst und Gemüse. Bemerkenswert ist der deutliche Unterschied zwischen Median und Mittelwert der Aufnahmeschätzung.

Nahezu alle der 10 stärker aggregierten LM-Gruppen liefern höhere Schätzergebnisse als die Summation der einzelnen auf der Basis von 37 gebildeten Gruppen. Nur in der Kategorie Fette konnte aufgrund der ähnlich gelagerten Verzehrsmengen und Gehalte ein vergleichbarer Schätzwert für die Summe der individuell geschätzten und aggregierten Lebensmittel ermittelt werden. In allen anderen Gruppen wurde durch die Aggregation ein höherer Schätzwert ermittelt, der in einigen Gruppen erheblich ausfiel, nämlich in den Gruppen sonstige Lebensmittel, Obst und Gemüse, nicht-alkoholische Getränke, Milch und Milchprodukte. Der Grund für diese Überschätzungen liegt darin, dass Kategorien mit hohen Gehalten, aber geringem Verzehr (z. B. Nüsse) mit Kategorien mit geringen Gehalten, aber hohem Verzehr (z. B. Obst, Kartoffeln) kombiniert werden. In diesem Falle sind extrem hohe Schätzer der Mittelwerte und der hohen Perzentilen die Folge.

Beim Vergleich der Mediane konnten diese starken Überschätzungen nicht in diesem Umfang festgestellt werden, was dafür spricht, dass die Mediane die stabileren Schätzungen der mittleren Aufnahmewerte darstellen. Dies zeigt sich auch beim Vergleich aller Ansätze, deterministisch und probabilistisch (Tabelle 22). Die Schätzwerte beider Ansätze für die 37 Lebensmittelkategorien stimmen gut überein, während sie für die aggregierten Lebensmittelgruppen stark variieren, was auf die Unsicherheiten bei den hohen Werten zurückgeführt werden muss. Die Addition arithmetischer Mittelwerte bei der Zusammenfassung zur Gesamtexposition hingegen führt in der Regel zu einer Überschätzung der Exposition, ebenso wie der Grad der Aggregation mit einem Trend zur Überschätzung einhergeht. Die Verwendung der Mediane aber ergibt einen akzeptablen Schätzwert für die mittlere Exposition, der auch Unsicherheiten hinsichtlich der Heterogenität, der fehlenden Repräsentativität und durch fehlerhafte Analytik verursachte Unsicherheiten ausgleichen sollte.

	DEHP-Aufnahme in [$\mu\text{g kg KG}^{-1} \text{d}^{-1}$]					
	deterministisch		probabilistisch			
LM-Gruppen	N = 37	N = 10	N = 37		N = 10	
			5. Perz.	95. Perz.	5. Perz.	95. Perz.
Median	3,57	2,76	10,12	10,38	18,82	22,10
Mittelwert	9,31	21,89	13,33	21,31	32,90	48,44
95. Perzentil			27,33	29,74	92,97	143,35

Tabelle 22: Gegenüberstellung der DEHP Aufnahme nach dem deterministischen und probabilistischen Konzept sowie zwei Aggregationsstufen der Lebensmittel

5.6 Unsicherheitsanalyse

Wie eingangs eingeführt berücksichtigt die Unsicherheitsanalyse das Expositionsszenario, -modell und die -parameter.

Die Unsicherheit des Expositionsszenarios bezieht sich auf die Charakterisierung des Stoffes, der Quelle der Exposition, der exponierten Personengruppe, den Expositionspfad und die Charakterisierung der Lebensmittel.

Die Unsicherheit des Expositionsmodells beachtet nicht den kombinierten Verzehr bestimmter Lebensmittel. So kann zum Beispiel der Kartoffelkonsum mit dem von Mayonnaise korrelieren („Pommes frites mit Mayonnaise“) oder der von Brot, Butter und Käse. Diese Korrelationen wurden nicht berücksichtigt. Wegen der hier vorhandenen Aggregation von viel verzehrten (Brot, Pommes frites) mit hoch kontaminierten LM (Mayonnaise, Butter), ist ein höherer Schätzwert zu erwarten als ohne Berücksichtigung der Korrelation. Es ist aber unsicher, in welchem Ausmaß dies zu einem höheren Schätzergebnis führt.

Die Unsicherheit der Expositionsparameter berücksichtigt den Lebensmittelverzehr und die Konzentrationsmessungen von DEHP und DINP in Lebensmitteln.

Bei den hier verwendeten Verzehrstudien handelt es sich um aktuelle und repräsentative Erhebungen der deutschen Bevölkerung. Sie sind für die Expositionsschätzung von chronischen Risiken geeignet. Die Unsicherheit dieser Daten ist gering.

Die Unsicherheiten der Expositionsschätzung werden fast ausschließlich durch die Datenlage der Gehalte von DEHP (und DINP) verursacht. Es können sich z. B.

aufgrund der Verfügbarkeit von Messdaten Unsicherheiten in der Zuordnung der Lebensmittel zu einzelnen LM-Gruppen ergeben.

Die Unsicherheiten hinsichtlich der Messergebnisse sind für die verschiedenen Lebensmittelgruppen im Anhang beschrieben. Die Unsicherheiten werden hauptsächlich durch die unzureichende Stichprobenzahl und damit der fehlenden Repräsentativität von teils auch älteren Messergebnissen verursacht. Die Anpassung der Daten an Verteilungen mit geringem Anderson-Darling Abstand werden als Kriterium für geringe Unsicherheit gewertet, hoher Abstand und/oder fehlende Anpassung für mittlere bis hohe Unsicherheit. Eine Übersicht über die Unsicherheit der Schätzergebnisse findet sich in der folgenden Tabelle 24.

Die Tabelle 24 zeigt, dass in den meisten Fällen eine mittlere, in einigen auch eine hohe Unsicherheit besteht, die aber nur zum Teil sensitiv für das Schätzergebnis ist. Viele Gehaltswerte stammen aus lange zurückliegenden Jahren und der zeitliche Trend geht eher zu niedrigeren Gehaltswerten. Aus diesen Gründen ist die Verwendung älterer Analysedaten als Basis von Unsicherheit zu werten, mit der Konsequenz von Überschätzungen. In der letzten Spalte sind die Werte für den Anteil des jeweiligen Lebensmittels an der Gesamtexposition aus Tabelle 12 angegeben. Die kritischen Lebensmittel sind demnach die mit einem hohen Anteil an der Gesamtexposition und hoher Unsicherheit. Diese Lebensmittel haben eine hohe Sensitivität für das Ergebnis, sofern ein Trend zur Überschätzung vorliegt, können diese Lebensmittel das Ergebnis der Expositionsschätzung stark beeinflussen. Die Lebensmittel mit geringerer Bedeutung müssen nicht weiter untersucht werden.

DINP-Konzentrationen lagen allerdings nur für fetthaltige Gemüsekonserven vor, die gesondert betrachtet werden. Eine systematische Betrachtung der Exposition mit DINP ist daher nicht möglich. Da die Daten zum Lebensmittelverzehr durchweg einheitlich sind, betrifft dies auch die Unsicherheiten, die damit verbunden sind. Sie werden daher an dieser Stelle für alle Lebensmittelgruppen beurteilt.

In Tabelle 23 werden die Unsicherheiten wie in Kapitel 3.4 beschrieben zusammenfassend dargestellt.

Quellen der Unsicherheit			Charakterisierung der Unsicherheit		
			Ausprägung	Bewertung der Wissensbasis	Subjektivität der Entscheidungen
Expositionsszenario	Stoff	DEHP	Chem. und physikal. Eigenschaften und Stoffbezeichnung eindeutig		Ohne Bewertung
	Quelle	LM, verschiedene	Heterogene LM-Gruppen	Geringe Zahl von berücksicht. LM	Ohne Einfluss des Bewerter
	Exponierte Person/Gruppe	Deutsche Bevölkerung, Erwachsene	Eindeutige Bezeichnung der exponierten Personen	Daten stammen aus kontrollierten Studien	Ohne Einfluss des Bewerter
		Wichtung der Daten	Ungewichtete Daten führen zu vernachlässigbaren Abweichung der Schätzergebnisse		Entscheidung für ungewichtete Daten
	Expositionspfad	Oral	Eindeutige Zuordnung des Expositionspfad	Einziger Aufnahmepfad für Lebensmittel	Ohne Einfluss des Bewerter
	LM-Charakterisierung	Aggregationsgrad der LM	Z. B verschiedene Brotsorten zusammengefasst	Uneinheitliche Datenbasis	Ohne Einfluss des Bewerter
		Verarbeitung der LM	Verarbeitung nicht berücksichtigt	Verarbeitung unbekannt	Ohne Einfluss des Bewerter
Expositionsmodell	Konzept	Exposition durch Verzehr von Lebensmitteln	Berücksichtigung der mittleren Verzehrsmengen der gesamten Bevölkerung abgeschichtet nach Alter und Geschlecht		Ohne Einfluss des Bewerter
		Deterministische Schätzung	Allgemein gebräuchliches Konzept bei deterministischen Daten		
		"Middle bound"-Konzept	Bei hohem Anteil von "non-detects" Überschätzung der Exposition möglich		Ohne Einfluss des Bewerter
		Verteilungsbasierte Schätzung	geringe Unsicherheit	Anpassung der Daten an Verteilung akzeptabel	Entscheidung für unterschiedliche Verteilungen
	Formel	$EXPO_{LM_i} = \frac{\text{Verzehr}_i \times \text{Konzentration}_i}{KG}$	Allgemein akzeptierter Algorithmus		Ohne Einfluss des Bewerter
	Korrelationen	Gewichtsbezogen	Keine Korrelation, da individuell berücksichtigt	Für alle Personen sind Gewichtsangaben verfügbar	Ohne Einfluss des Bewerter
		Mit Gehalten	Keine Korrelation	Keine Korrelation	Ohne Einfluss des Bewerter
Exp. parameter	Menge Verzehr/ Körpergewicht	Heterogenität der Stichprobe	Geringe Heterogenität	Repräsentative Stichprobe für die deutsche Bevölkerung	Ohne Einfluss des Bewerter
	DEHP Gehalt im LM		Charakterisierung der einzelnen LM-Gruppen siehe Anhang		

Tabelle 23: Qualitative Unsicherheitsanalyse (ocker: geringe; blau: mittlere; rot: hohe Unsicherheit)

Als Ergebnis der Unicherheitsanalyse ergeben sich für die Exposition durch Lebensmittel für die differenzierte Betrachtung von 37 LM-Gruppen die folgenden Abstufungen. Die Bedeutung (Sensitivität) der einzelnen Gruppe wird durch den Anteil an der Gesamtschätzung dargestellt.

LM-Gruppe	Unsicherheit	Vertrauen in die Wissensbasis	Sensitivität	Über-/Unter-schätzung	Anteil der Gesamt-exposition durch LM [%]
Brot	++	++	+++	+	14,06
Würzsoßen, Mayonnaisen	+++	+++	+++	+	14,02
Butter	+	+	++	+	8,46
Feinbackwaren	+++	++	+++	+	8,4
Kaffee, Tee	+++	+++	+++	+	8,09
Gemüse	+++	+++	++	+	6,81
Fleisch	++	++	+	-/+	3,56
Fleischerzeugnisse	++	++	+	-/+	3,47
Öle & Fette	+	+	++	-/+	3,32
Weichkäse	++	++	+	+	3,19
Margarine	++	++	++	+	2,91
Zucker & Süßwaren	+++	++	++	-/+	2,64
Obst	+	+	+	-/+	2,24
Nüsse & Ölsaaten	+	+	+	+	1,99
Schnittkäse	++	++	+	+	1,88
Hartkäse	++	++	+	+	1,76
Säfte	++	+	+	+	1,71
Käse, halbfest	++	++	+	-/+	1,39
Rahm	++	+	++	+	1,18
Schokolade	++	++	+	-/+	0,94
Kartoffeln	+++	+++	+	+	0,93
Fisch	++	++	+++	-/+	0,92
Milch, fermentiert	++	++	+	-/+	0,90
Erfrischungsgetränke	++	++	+	+	0,84
Eier	+++	+++	++	+	0,68
Milch	++	+	++	+	0,64
Salz, getrocknete Gewürze	++	++	+	-/+	0,63
Getreide & Frühstückscerealien	++	++	+	+	0,55

LM-Gruppe	Unsicherheit	Vertrauen in die Wissensbasis	Sensitivität	Über-/Unterschätzung	Anteil der Gesamtexposition durch LM [%]
Teigwaren	+++	++	+	-/+	0,45
Bier	++	++	+	+	0,40
Hackfleisch	+++	+++	+	-/+	0,27
Mehl	++	++	+	-	0,19
Trinkwasser	+	+	+	-/+	0,16
Spirituosen	++	++	+	-/+	0,12
Fischerzeugnisse	++	++	+++	-/+	0,11
Wein	++	++	+	-/+	0,11
Mineralwasser	+	+	+	-/+	0,10

Tabelle 24: Zusammenfassung der Ergebnisse der qualitativen Unsicherheitsanalyse nach WHO/IPCS- und EFSA-Leitfaden zur Unsicherheitsanalyse. Die (+) und (-) Angaben geben an, ob sich die Unsicherheiten eher zu Über- als zu Unterschätzung führen.

- +: geringe Unsicherheit, hohes Vertrauen in Wissensbasis; geringe Sensitivität
- ++: mittlere Unsicherheit, mittleres Vertrauen in Wissensbasis; mittlere Sensitivität
- +++ : hohe Unsicherheit, geringes Vertrauen in Wissensbasis; hohe Sensitivität
- : Unterschätzung der Exposition erwartet;
- /+ : Unter- oder Überschätzung nicht erwartet
- +: Überschätzung der Exposition erwartet

5.7 Betrachtung der Variation ausgewählter Lebensmittelgruppen und Anwendung alternativer Ansätze der Schätzung (inkl. Unsicherheitsbetrachtungen)

5.7.1 Exposition durch Verzehr von Milch

Zur Unterscheidung von Variation und Unsicherheit ist nach WHO/IPCS ein mehrstufiges Verfahren vorgeschlagen. In der ersten Stufe wird die Variation der Stichprobe ermittelt. Hierzu erfolgt eine Verteilungsanpassung, wie schon in den Beispielen der einzelnen Lebensmittelgehalte und der Verzehrangaben dargestellt. In diesen Fällen wurde die Exposition durch Multiplikation der Verteilungen der Gehalte mit denen der Verzehrdaten ermittelt. Hierbei geht Information über die Variation der individuellen Eingabewerte verloren, da nicht mehr die Originaldaten, sondern angepasste Verteilungen verwendet werden.

Im Folgenden sollen allerdings einige weitergehende Beispiele gezeigt werden, zur Demonstration der Trennung von Variation und Unsicherheit, und zwar am Beispiel Verzehr von Milch und Verzehr von Getreideprodukten. Die erste Kategorie ist eine gut definierte Einzelkategorie, die zweite eine heterogene aggregierte Kategorie mit verschiedenen Untergruppen. Hierbei werden die individuellen Verzehrswerte mit den Verteilungen der Kontaminationen multipliziert. Bei diesem Vorgehen werden Korrelationen vermieden, die durch gleichzeitigen Verzehr verschiedener Lebensmittel entstehen.

Die Exposition wird in folgenden Schritten geschätzt.

1. Deterministisch (siehe Kapitel 5.4.1 und Tabelle 12).
2. Probabilistisch mit angepassten Verteilungen (siehe Kapitel 5.4.3.22 und Tabelle 18).
3. Probabilistisch mit individuellen Verzehrswerten und einer angepassten Verteilung für die Kontamination. Für dieses Szenario werden Parameter in folgender Form benötigt:
 - der Gehalt von DEHP in Milch; in diesem Falle wird die angepasste Verteilung von DEHP in Milch verwendet, wie in Kapitel 5.4.3.22 angegeben.
 - der Verzehr von Milch; in diesem Fall wird jeder individuelle Verzehrswert pro Körpergewicht der insgesamt 15.371 in der NVS II befragten Personen verwendet und mit der Verteilung der Gehalte multipliziert. Dabei ergibt sich für jede Person eine Verteilung, von der Mittelwert und das 5., 50., und 95. Perzentil angegeben werden.

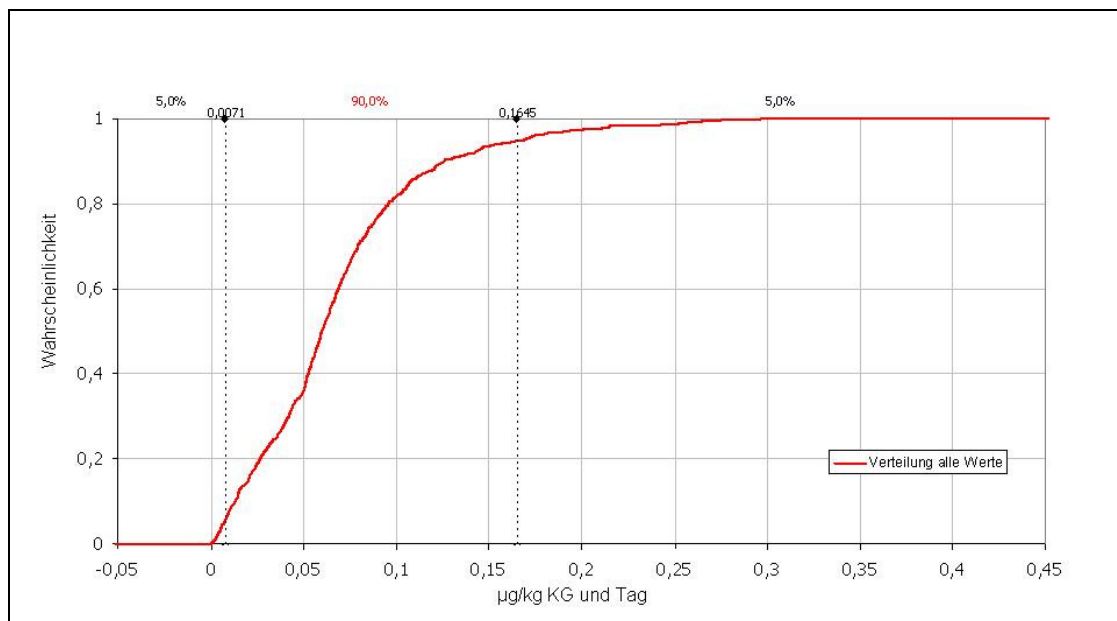


Abbildung 17: Gehalte von DEHP, als kombinierte Verteilung formuliert¹⁰

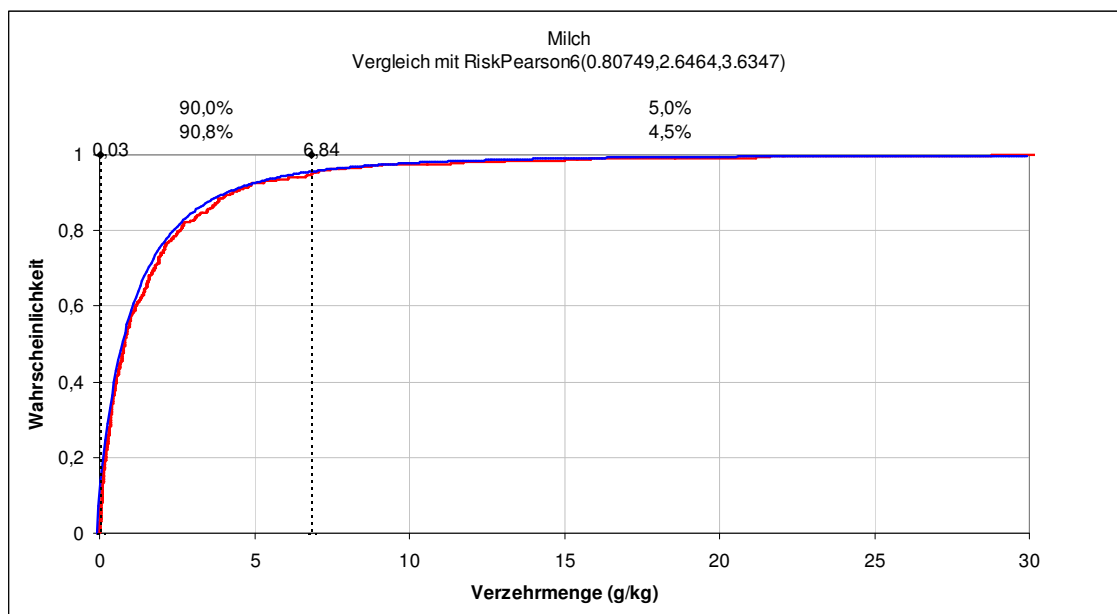


Abbildung 18: Anpassung der Verzehrswerte „Milch“ aus der Nationalen Verzehrsstudie an eine RiskPearson 6 Verteilung mit Hilfe des „@RISK best fit“ Tools

¹⁰1. Werte oberhalb NWG: angepasste inverse Gauß-Verteilung für die Messwerte
RiskInvgauss(0,037096;0,034149;RiskTruncate(0,05;));

2. Gleichverteilung für die Werte unterhalb der Nachweisgrenze: RiskUniform(0;0,05)

Der nächste Schritt stellt die verteilungsbasierte Schätzung dar. Auf der Basis der angepassten Verteilung für den Gehalt von DEHP in Milch (Abbildung 17) und dem Verzehr (Abbildung 18) wird die Aufnahme von DEHP über Milch ermittelt. Dabei werden die 442 Nichtverzehrer mitberücksichtigt, indem über eine diskrete Verteilung das Verhältnis von Verzehrnern zu Nichtverzehrnern abgebildet wird und die Ergebnisse der Schätzung entsprechend berücksichtigt werden. In Abbildung 19 ist dies an dem unteren linearen Anteil der Verteilungskurve zu erkennen.

Schätzung der Exposition

Szenario 1: $\text{Verteilung}_{\text{Verzehr}} \times \text{Verteilung}_{\text{Gehalt}}$

Gl. 6

Das Ergebnis dieser „eindimensionalen“ Schätzung der Aufnahme von DEHP durch Verzehr von Milch ist bereits im Kapitel 5.4.3.22 aufgeführt (Tabelle 18). Der Mittelwert beträgt $0,12 \mu\text{g/kg KG und Tag}$, der Median ist mit $0,04 \mu\text{g/kg KG und Tag}$ deutlich geringer. Der 5. und 95. Perzentilwert liegen bei $0,0003$ bzw. $0,47 \mu\text{g/kg KG und Tag}$, was eine erhebliche Streubreite darstellt.

Im Szenario 2 werden alle individuellen Verzehrswerte der befragten Personen einbezogen, von denen jeder einzelne Wert (Verzehr/Körpergewicht, $n = 15.371$) mit der angepassten Verteilung der Gehalte multipliziert wird. Dieses Verfahren ist wegen der hohen Datenmenge extrem zeitaufwändig und kann daher nur beispielhaft durchgeführt werden. Daher wurde dasselbe Verfahren für weitere Auswertungen so verändert, dass jeder 20. Wert aus der NVS II verwendet wurde (vergl. Szenario 3).

Szenario 2: $\text{individ Verzehr}_{n=15371} \times \text{Verteilung}_{\text{Gehalt}}$

Gl. 7

Die Verteilungskurve des Medians bzw. Mittelwertes markieren die Variation der Schätzung. In diesem Szenario markiert das 5. und 95. Perzentil den 90 % Vertrauensbereich für jeden einzelnen Punkt der Verteilung (vergl. auch Kapitel 5.4.3).

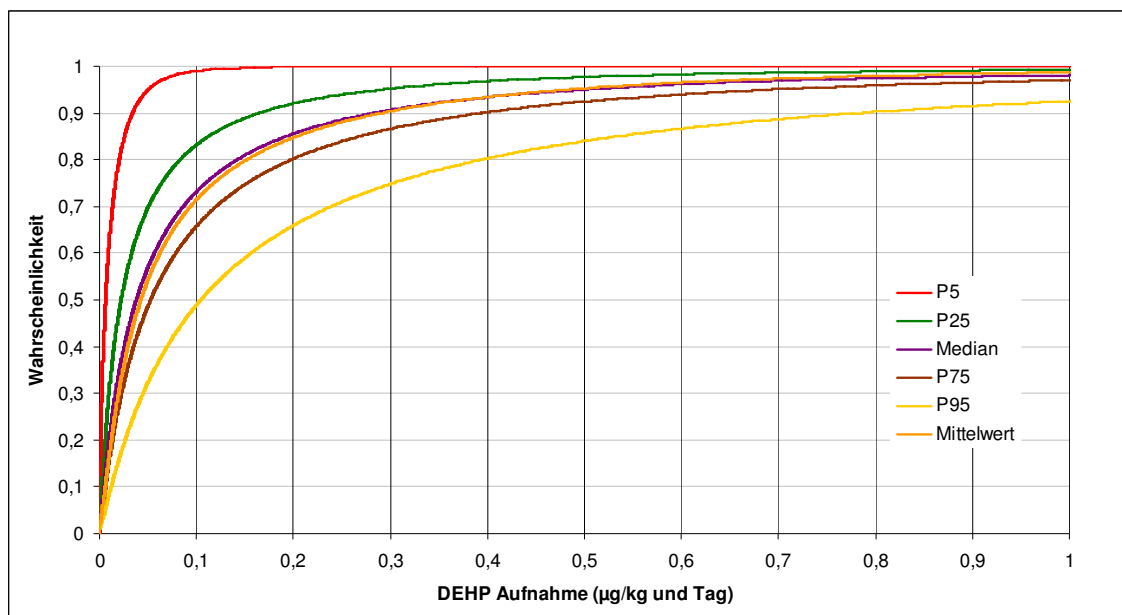


Abbildung 19: Ergebnis der Schätzung der DEHP Aufnahme, ermittelt für jeden einzelnen Verzehrswert, bezogen auf das Körpergewicht und der in Abbildung 20 dargestellten Verteilung der DEHP Gehalte in Milch

Die statistischen Kennwerte des mittleren Aufnahmeschätzers sind in Tabelle 18 angegeben. Für die Nicht-Verzehrer wurde ein beliebiger Wert zwischen 0 und dem geringsten Messwert eingetragen. Die statistischen Berechnungen wurden aber alle mit „0“ vorgenommen.

Szenario 3 berücksichtigt eine Grundstichprobe von $n = 768$, was jedem 20. Wert der Gesamtstichprobe von $n = 15.371$ entspricht. In Abbildung 20 sind die Verteilungskurven für den Mittelwert und verschiedene Perzentilwerte aufgeführt. Die Kurven wurden aus den individuell ermittelten Perzentilwerten der individuellen Verteilungen ermittelt und als lognormal verteilte Werte angegeben.

Szenario 3: $\text{individ Verzehr}_{n=768} \times \text{Verteilung}_{\text{Gehalt}}$

Gl. 8

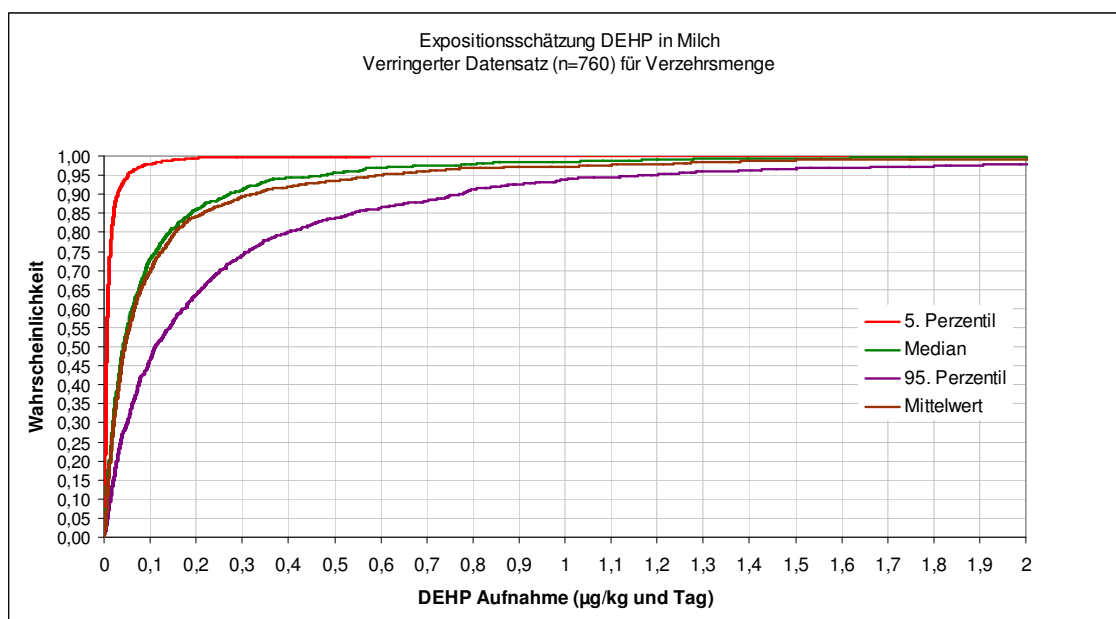


Abbildung 20: Schätzung der Exposition mit DEHP durch Aufnahme von Milch, Ergebnis von 100-facher Simulation mit 500 Einzeliterationen, Darstellung des Medians des Ergebnisses, mit 5. und 95. Perzentil des Median

	Szenario det.	Szenario 1 prob.	Szenario 2 prob.		Szenario 3 prob.	
Statistik			Median	Mittelwert	Median	Mittelwert
5. Perzentil			0,0009	0,001	0,002	0,002
Median	0,042	0,039	0,042	0,048	0,043	0,050
95. Perzentil		0,47	0,386	0,445	0,375	0,436
Mittelwert	0,060	0,120	0,101	0,116	0,098	0,114

Tabelle 25: Statistische Kenndaten für die mittlere Aufnahmeschätzung von DEHP in Milch; die Werte sind angegeben für die deterministische Schätzung und die probabilistische Modellierung nach Szenario 1-3

Tabelle 25 vergleicht die Ergebnisse der drei Konzepte der Schätzungen. Mediane, Mittelwerte und 95. Perzentilen der verschiedenen Berechnungsschritte unterscheiden sich nur unwesentlich. Der Vorteil beim Vorgehen wie Szenario 2 (und 3) besteht darin, auch die Vertrauensbereiche der Schätzung mit zu erfassen. Die größten Unterschiede sind bei den Mittelwerten bzw. Mittelwert-basierten Schätzungen zu verzeichnen, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Streuung stärker durch die arithmetischen Mittelwerte als durch die Mediane ausgedrückt wird.

5.7.2 Exposition durch Verzehr von Getreideprodukten

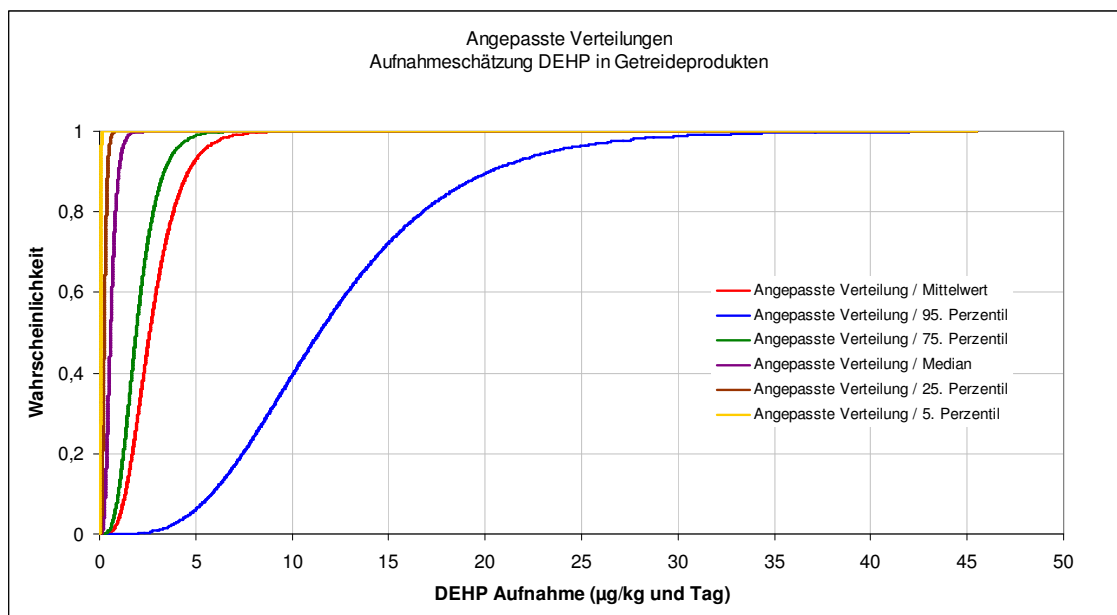


Abbildung 21: Schätzung der Exposition mit DEHP durch Getreideprodukte nach Szenario 2, Individuelle Verzehrswerte mit Verteilung der Gehalte über alle berücksichtigten Lebensmittelgruppen multipliziert. Aggregierte Lebensmittelgruppen wie in Kapitel 5.5 beschrieben

Dasselbe Vorgehen wie im Kapitel 5.7.2 wurde auch für das aggregierte Lebensmittel Getreide und Getreideprodukte angelegt. In dieser Gruppe wurde eine besonders große Heterogenität der Lebensmittel gefunden. Damit verbunden muss auch mit großer Varianz, aber auch mit einer Reihe von Unsicherheiten gerechnet werden. In Abbildung 21 ist das Ergebnis der Berechnung nach Szenario 2 (individueller Verzehrswert aller 15.371 Befragten x Verteilung der angepassten Gehalte aller LM-Gruppen) dargestellt, in Abbildung 22 ist das Ergebnis des individuellen Wertes jeden 20. Befragten.

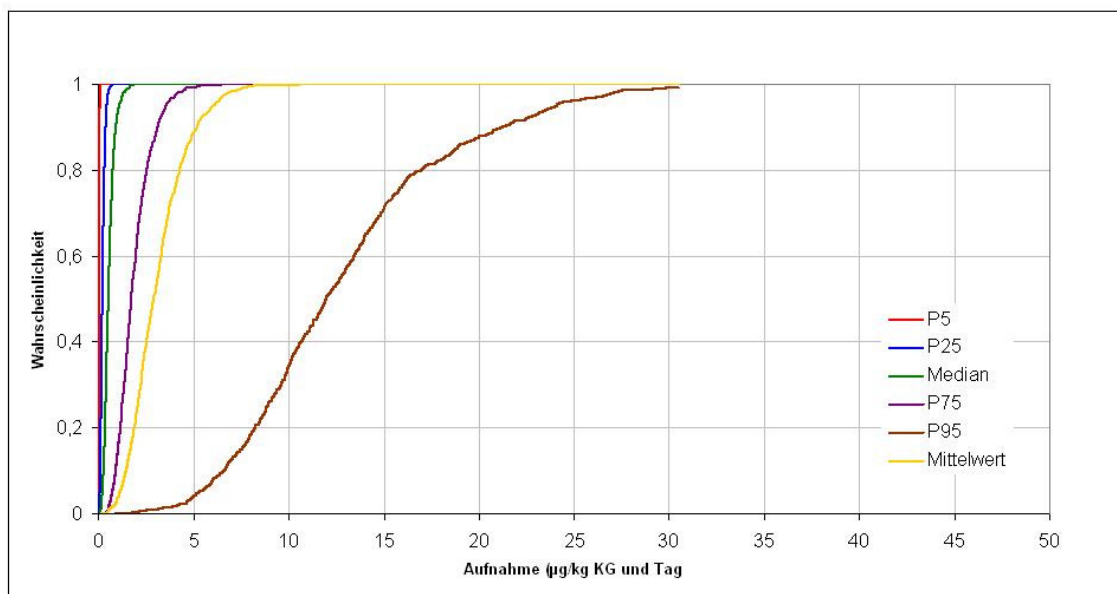


Abbildung 22: Schätzung der Exposition mit DEHP durch Getreideprodukte nach Szenario 3, Individuelle Verzehrswerte mit Verteilung der Gehalte über alle berücksichtigten Lebensmittelgruppen multipliziert. Aggregierte Lebensmittelgruppen wie in Kapitel 5.5 beschrieben

	Szenario det.	Szenario 1 prob.	Szenario 2 prob.		Szenario 3 prob.	
Statistik			Median	Mittelwert	Median	Mittelwert
5. Perzentil		0,042	0,041	0,045	0,046	0,050
Median	0,190	0,592	0,558	0,608	0,53	0,58
95. Perzentil		12,24	11,38	12,39	12,04	13,1
Mittelwert	1,857	2,89	2,59	2,82	2,80	3,03

Tabelle 26: Statistische Kenndaten für die mittlere Aufnahmeschätzung von DEHP in Getreide und Getreideprodukten; die Werte sind angegeben für die deterministische Schätzung und die probabilistische Modellierung nach Szenario 1-3

Die Ergebnisse der jeweiligen Berechnungen (Tabelle 26) sind so gut wie identisch. Die Mediane der DEHP Aufnahme liegen bei 0,6 µg/kg KG und Tag, die Mittelwerte zwischen 2,6 und 3,0. Interessanterweise unterschätzt der deterministische Schätzer die Exposition im Vergleich zum probabilistischen Verfahren, was auf der stark ausgeprägten Schwankungsbreite der Verteilungen beruhen dürfte.

5.8 DINP in Lebensmitteln

Die meisten positiven Messergebnisse wurden im Rahmen der Lebensmittelüberwachung in den Jahren 2005 bis 2006 für Lebensmittel in Konserven erhalten. Als wichtigstes Ergebnis kann aus diesen Befunden festgehalten werden, dass auch DINP in Lebensmitteln nachgewiesen werden kann. Rückschlüsse auf das Vorkommen oder die daraus folgende Exposition können allerdings nicht gezogen werden.

Lebensmittel	Jahr der Messung	Pos. Einzel-messwerte [µg/g]	Exposition ¹¹ [µg/(kgKG d)]		
			Median	Mittelwert	95. Perz.
Fleisch	2008	0,47	0,29	0,35	0,80
	2008	0,39	0,24	0,29	0,66
Fleisch, Mett, Konserve	2005	16,50	10,20	12,21	28,05
Fleisch, Wurst	2006	0,23	0,11	0,14	0,39
Fisch, Karpfen	2006	8,90	2,14	2,23	7,65
	2008	0,20	0,05	0,05	0,17
	2006	0,20	0,05	0,05	0,17
	2006	0,18	0,04	0,05	0,15
	2006	0,18	0,04	0,05	0,15
verarb. Fisch, Anchovis	2006	55,00	15,90	20,35	54,45
Käse in Öl	2005	3,00	0,24	0,42	1,35
Käse	2006	0,06	0,03	0,04	0,10
	2006	0,03	0,01	0,02	0,05
	2006	0,03	0,01	0,02	0,05
Weichkäse, Cottage Cheese	2006	0,66	0,05	0,09	0,30
Fette, Öle, Olivenöl	2006	0,07	0,04	0,03	0,08
Würzen, Würzsoßen	2005	19,00	0,84	1,37	4,18
	2006	1,80	0,08	0,13	0,40
	2006	1,80	0,08	0,13	0,40

Tabelle 27: Darstellung der positiv gemessenen Proben zu DINP in Lebensmitteln (ohne Gemüse-Konserven) Bei einigen Werten wurden die Werte der Nachweisgrenze als Messwerte angegeben und sind daher in der Tabelle mit aufgeführt

¹¹ Mittlere Exposition mit diesem individuellen Lebensmittel mit mittlerer Verzehrsmenge des jeweiligen Lebensmittels

Die Expositionsschätzung wurde für die vorhandenen Einzelwerte durchgeführt, eine systematische Auswertung war jedoch nicht möglich. Die Aufnahmeschätzung in Tabelle 27 basiert auf der Multiplikation der jeweils individuell gemessenen Konzentrationen mit den in Tabelle 17 angegebenen Verteilungen der einzelnen Lebensmittel. Dargestellt werden Median, Mittelwert und 95. Perzentil. Alle Werte liegen deutlich unterhalb des für DINP abgeleiteten ADI von 150 µg/kg KG und Tag.

Aus Testergebnissen der Stiftung Warentest geht hervor, dass DINP mit steigenden Anteilen zuerst in Speiseölen, dann in Pesto und Würzsoßen in Twist-Off-Deckelgläsern gefunden wurde. Nähere Informationen oder Einzelergebnisse wurden leider nicht von der Stiftung zur Verfügung gestellt.

5.8.1 DINP in verschiedenen Konservenzubereitungen, überwiegend mit Gemüse

Im Rahmen der Lebensmittelüberwachung wurden im Jahre 2005 in Gemüsekonserven DINP gefunden. Analog zum DEHP wurden in diesen Proben teilweise hohe Gehalte von DINP gemessen.

Dazu wurden analog den Schätzungen der DEHP Aufnahme durch Fisch- und Gemüsekonserven die individuellen Messwerte der Gehalte an DINP in den Konserven mit der Verteilung der verzehrten Menge dieser Gemüsekonserven nach NVS II multipliziert. Für jede ermittelte Verteilung der Aufnahmeschätzwerte wurden 5. Perzentil, Median, arithmetischer Mittelwert und 95. Perzentil ermittelt. Die Abbildung 23 zeigt die entsprechenden statistischen Deskriptoren dieser Werte und deren immense Schwankungsbreite. Die durchschnittliche Exposition liegt dabei in einem Bereich zwischen 2,7 und 9,5 µg/kg KG und Tag. Dieser Bereich ist charakterisiert durch die Schätzwerte der Mediane und arithmetischen Mittelwerte. Extreme Aufnahmemenge können 100 µg/kg KG und Tag überschreiten.

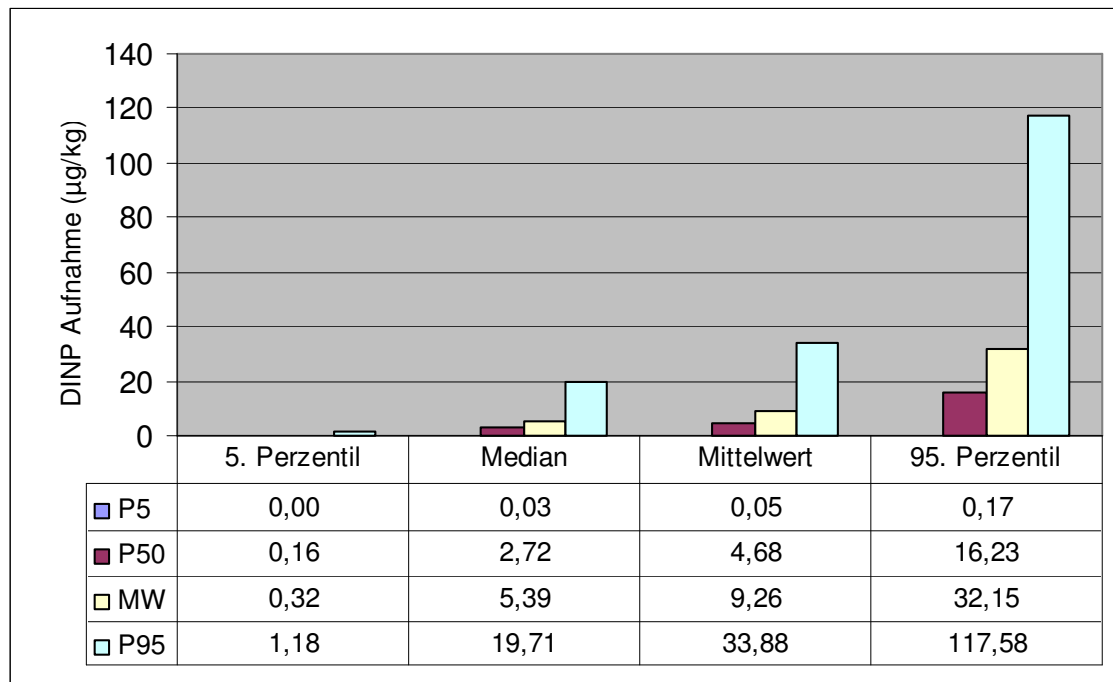


Abbildung 23: Exposition gegenüber DINP (in µg/kg KG) durch Verzehr von Gemüse in Gemüsekonserven, teilweise ölhaltig

6 Exposition durch Anwendung und Kontakt mit Verbraucherprodukten

6.1 Einleitung

DEHP und DINP werden als Weichmacher in sehr vielen, unterschiedlich gestalteten Verbraucherprodukten eingesetzt. „Verbraucherprodukte sind Gebrauchsgegenstände und sonstige Produkte, die für Verbraucher bestimmt sind oder unter vernünftigerweise vorhersehbaren Bedingungen von Verbrauchern benutzt werden können, selbst wenn sie nicht für diese bestimmt sind. Als Verbraucherprodukte gelten auch Gebrauchsgegenstände und sonstige Produkte, die dem Verbraucher im Rahmen der Erbringung einer Dienstleistung zur Verfügung gestellt werden (Geräte- und Produktsicherheitsgesetz GPSG § 2)“. Viele dieser Produkte kommen in den direkten Kontakt mit Menschen und/oder Lebensmitteln. Dazu zählen unter anderem Spielzeug, Kleidung, Geschirr und Verpackungen für Lebensmittel. Diese werden nach § 2 des Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuchs (LFGB 2009) als Bedarfsgegenstände zusammengefasst.

Bei bestimmungsgemäßem oder vorhersehbarem Gebrauch darf von Verbraucherprodukten keine gesundheitliche Gefährdung ausgehen. Die Details sind dazu in den entsprechenden Verordnungen für Kosmetika, Spielzeug, Bedarfsgegenstände etc. aufgeführt. Für die Überprüfung der Einhaltung gesetzlicher Auflagen führen die Landesüberwachungsämter regelmäßig Messungen durch.

Die Zusammenstellung von Bedingungen der Exposition in diesem Projekt bedeutet, dass verschiedene Informationen verfügbar gemacht werden müssen, die den Kontakt von Stoffen mit Personen beschreiben. Es handelt sich dabei darum, wie die Anwendung durch den Verbraucher erfolgt, anthropometrische Daten der Zielgruppe, mögliche Aufnahmepfade, Aufnahmemenge bzw. Dauer des Kontaktes. Darüber hinaus müssen in diesem Projekt auch die indirekten Kontakte und die nicht bestimmungsgemäße Anwendung, wie sie z. B. durch das Mouthing-Verhalten bei Kindern erfolgt, berücksichtigt werden.

Mehrere Schritte sind bei einem solchen Prozess nötig:

- Identifikation von Produkten als mögliche Quelle der Exposition
- Beschreibung möglicher Anwendung der Produkte
- Bestimmung der Expositionspfade
- Aufbau der Expositionsszenarien
- Wahl des mathematischen Modells zur Schätzung der Exposition
- Test des Einflusses der verschiedenen Parameter auf das Modell (Sensitivitätsanalyse)
- Quantifizierung der Parameter
 - Konzentration/Migration von DEHP und DINP
 - Dauer und Frequenz bestimmter Verbraucheraktivitäten
 - Anthropometrische Daten (Körpergewicht, berücksichtigte Hautoberfläche, Atemvolumen)
- Deterministische und probabilistische Schätzung der Exposition
- Altersspezifische Aggregation der Exposition
- Bewertung der Ergebnisse

Wie schon im Vorhergehenden ist auch die Schätzung der Exposition über Verbraucherprodukte mit Unsicherheiten behaftet, die an entsprechender Stelle beschrieben werden. Unsicherheitsbetrachtungen sind nach dem Leitfaden des WHO/IPCS (2008) ein unverzichtbarer Bestandteil von Expositionsschätzungen. Die Prinzipien dieses Leitfadens werden im vorliegenden Bericht angewandt.

6.2 Identifikation von Produkten als mögliche Quelle der Exposition

Die Identifizierung von weichmacherhaltigen Produkten erfolgte mittels Literaturrecherche. Dabei wurden wissenschaftliche Publikationen, Dissertationen, wissenschaftliche Berichte, Konferenzbeiträge, Internetveröffentlichungen und die Printmedien für einen Zeitraum von 1990-2010 herangezogen. Die Auswahl der Literatur

wurde auf Publikationen in deutscher und englischer Sprache beschränkt. Dementsprechend wurden mit deutschen und englischen Schlüsselwörtern (Key Words) gearbeitet. Die Recherche wurde in wissenschaftlichen Datenbanken (EIS-ChemRisk Exposure Assessment Toolbox, Scopus, PubMed) und im Internet mit Google Scholar durchgeführt. Ferner wurden die Internetseiten relevanter nationaler und internationaler Institutionen (z. B. Landesämter, Danish Environmental Protection Agency (DK-EPA)) recherchiert.

Die Aufnahmemenge ergibt sich seitens der Produkte aus der Freisetzung der Chemikalie aus dem Produkt und betrifft des Verbrauchers über die Kontaktart, -dauer und -häufigkeit.

Die quantitative Freisetzung wird dadurch bestimmt, dass in experimentellen Studien Migrationsraten bestimmt werden, die angeben, welche Menge des Stoffes aus einer definierten Fläche oder einem definierten Gewicht pro Zeit freigesetzt wird. Leider sind hier nur wenige Messungen verfügbar, so dass stattdessen die Konzentration von DEHP und DINP in den Produkten erfasst wurde. Daneben wurde überprüft und festgehalten, ob die den Daten zugrunde liegenden Studien vollständig und transparent bezüglich Probennahme, Untersuchungsmethode, Datenbeschreibung und Datenanalyse dargestellt wurden. Diese Angaben gehen in die Unsicherheitsbetrachtung ein.

Die so gewonnenen Daten stammen aus sehr unterschiedlich motivierten Erhebungen: wissenschaftlichen Studien, Messungen für die (nationale) Überwachung von gesetzlichen Bestimmungen (BÜP, RAPEX), Verbraucherschutzorientierten Quellen (Stiftung Warentest, Öko-Test, Greenpeace) und behördlichen Aktivitäten (Berichte aus der Projektarbeit). Eine Analyse der verschiedenen Dokumente zeigte, dass die Produktauswahl und der Informationsgehalt maßgeblich davon beeinflusst sind. Als Beispiel: Datenquellen, in denen primär das Ziel verfolgt wird, die Einhaltung von gesetzlichen Regelungen zu überprüfen, beschreiben Messungen, die überwiegend an Produkten durchgeführt werden die a) gesetzlich geregelt sind und b) aufgrund der Beschaffenheit des Kunststoffmaterials einen hohen Anteil an Weichmachern vermuten lassen. Das Prinzip der risikoorientierten Probe ist die Grundlage vieler Studien. Damit stellen die verfügbaren Daten keine repräsentative Abbildung der Gesamtsituation dar.

Sehr wenige Daten wurden mit dem Ziel der Expositionsschätzung erhoben. Daher stehen systematische Messungen zur Freisetzung von DEHP und DINP nur in begrenztem Umfang zur Verfügung. Einige wenige wissenschaftliche Beiträge (Bouma & Schakel 2002; Rijk & Ehlert 2001, Fiala et al. 2000) behandeln die Migration zum Teil auch mit dem Ziel, die Zusammenhänge von Parametern wie zum Beispiel Migration/Konzentration im Produkt zu untersuchen.

Im Rahmen des Projektes wurden Daten zu verschiedenen Verbraucherprodukten zusammengetragen. Dabei zeigte sich, dass DEHP und DINP in sehr vielen, sehr unterschiedlich genutzten Produkten Verwendung finden – hauptsächlich in solchen Produkten, die aus dem Kunststoff PVC hergestellt sind. Dieser wird inzwischen in nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens eingesetzt. Als Quellen für die Freisetzung von DEHP/DINP kommt eine Vielzahl von Produkten infrage. Sie sind in Abbildung 24 exemplarisch aufgeführt.

Die Produkte lassen sich entsprechend ihrer Anwendung grob in folgende Kategorien einordnen:

- Spielzeuge (z. B. Puppen, Bälle, Bausteine, Beißringe)
- Gegenstände der Kinderpflege (z. B. Wickelauflagen)
- Büro-/Bastelartikel (z. B. Stifte, Radiergummi, Knete, Bastelfarben)
- Elektronische Geräte und Zubehör (z. B. Computer, Kabel)
- Freizeitartikel (z. B. Sportausrüstung)
- Baumaterialien (z. B. Fußbodenbeläge, Tapeten, Fugendichtmasse, Lacke)
- Gegenstände der Wohnungsausstattung (z. B. Duschvorhänge, Möbel)
- Bekleidung/Textilien (z. B. T-Shirts, Bettwäsche)
- Körperpflegeprodukte/Kosmetik (z. B. Lotion, Seife)
- Transportmittel (z. B. Auto, Fahrrad, Dreirad etc.)
- Medizinische Produkte (z. B. Transfusionsschläuche, Blutbeutel)

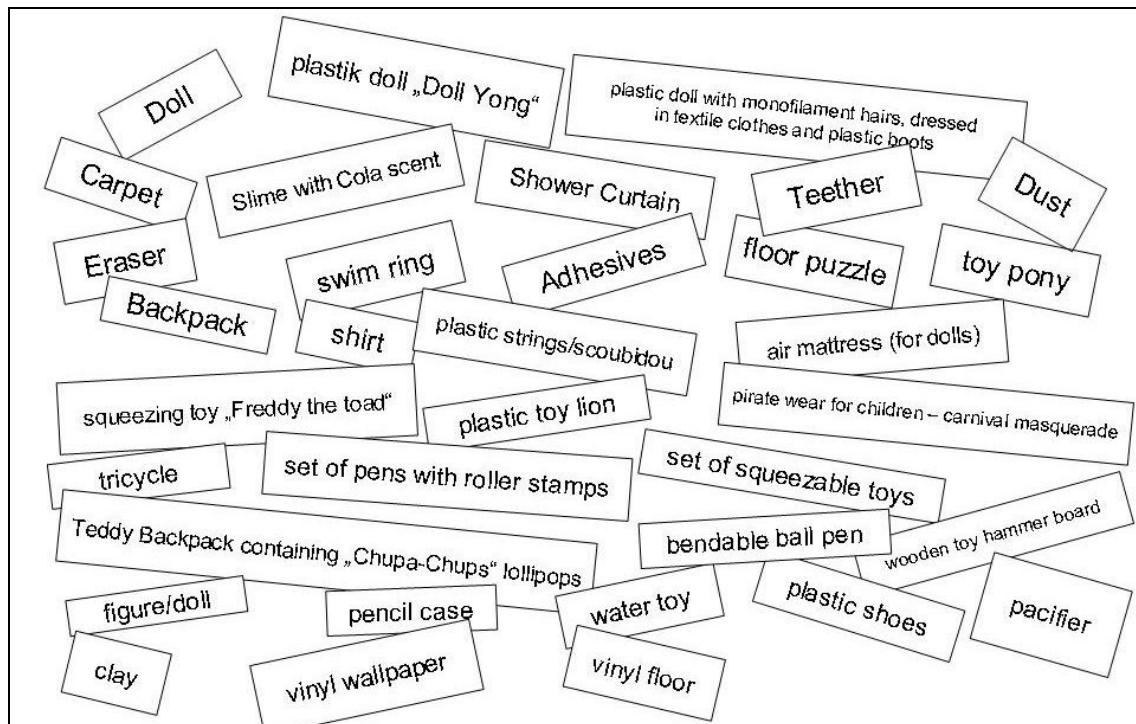


Abbildung 24: Ein „munteres Durcheinander“ kennzeichnet die Produktbezeichnungen aus den verschiedenen Literaturquellen

Je nach Datenquelle ist der Detaillierungsgrad der Produktbeschreibung sehr unterschiedlich. Er reicht von der Angabe einer Kategorie wie z. B. Puppe/Figur bis hin zu ausführlichen Beschreibungen, die z. B. auch durch entsprechendes Fotomaterial belegt werden. Wenn das Produkt nur unzureichend beschrieben ist, kann eine Zuordnung der vom Hersteller explizit adressierten Zielgruppe nicht erfolgen. Dann wird das Produkt aufgrund der wenigen, bekannten Attribute einer größeren Zielgruppe z. B. einer Altersgruppe zugeordnet. Dieses Vorgehen wird auch dadurch gerechtfertigt, dass nicht überprüft werden kann, wie die Verfügbarkeit und das Verhalten beim Verbraucher im Einzelnen aussieht.

Zu jedem Produkt ist ein definierter Satz an Daten erfasst worden. Dieser wird exemplarisch in Tabelle 29 erläutert.

Dieser Datensatz beinhaltet:

- Datenquelle (in codierter Form und verknüpft mit einer Referenzliste, die alle weiteren Angaben der Literatur betreffend beinhaltet)

- Benennung des Produktes gemäß den Angaben der Datenquelle (Produktname, Markenname, Probennummer)
- Beschreibung des Produktes gemäß den Angaben der Literatur (freitextliche Beschreibung, Material)
- Probenteil der Analyse
- Jahr der Datenerhebung
- Herkunftsland
- Land der Notifizierung
- Ergebnisse der Analyse (Konzentration DEHP/DINP, Bestimmungs- und Nachweisgrenze, Methode)
- Verwendungszweck (Funktion)
- Primär vorgesehene Anwenderzielgruppe

Für den Aufbau verschiedener Expositionsszenarien ist es nötig, die Produkte nach definierten Kriterien zu gruppieren, um damit die Exposition z. B. altersstratifiziert bei entsprechender Verwendung zu schätzen.

Es existiert derzeit kein einheitliches, anerkanntes Kategorisierungssystem für Verbraucherprodukte, so dass für die im Projekt relevanten Fragestellungen die Notwendigkeit bestand, eine eigene Systematik zu entwickeln. Dabei sollten die der verschiedenen Datenquellen zugrunde liegenden Einteilungen berücksichtigt werden.

Klassifizierungssysteme, die auf die Charakterisierung von Verbraucherprodukten ausgerichtet sind, finden sich zum Beispiel in den Jahresberichten der Giftinformationszentren (BfR 2009), im Bundeslebensmittelschlüssel (Hartmann et al. 2005) und ansatzweise auch in den neuen Leitlinien zur Risikobewertung unter REACH (ECHA 2010a). In dem Projekt EIS-ChemRisks (2010) des EU Joint Research Centre wurde ebenfalls eine Klassifizierung für Verbraucherprodukte entwickelt. Alle Systeme sind auf die Bedürfnisse der jeweiligen Aufgaben und Ziele ausgerichtet und daher nur bedingt vergleichbar.

Das BVL hat umfangreiche Daten aus dem bundesweiten Überwachungsplan sowie weitere Messergebnisse zur Verfügung gestellt, große Datenmengen wurden ebenfalls der RAPEX-Liste entnommen. Diese Daten umfassen Produkte, bei denen die Gehalte gesetzlich geregelt sind, so z. B. die bei den Spielzeugen: Richtlinie 2009/48/EG (EU 2009a) über die Sicherheit von Spielzeug, Richtlinie 2005/84/EG (EU 2005) über Phthalate in Spielzeug und Babyartikeln), Verordnung 1907/2006/EG (REACH, EU 2006).

Matrix-Code	Matrix (Untersuchungsgut)		Matrix-Code	Matrix (Untersuchungsgut)
85 00 00	Spielwaren und Scherzartikel		85 14 05	Holzbaukasten
85 10 00	Spielwaren für Kinder unter 36 Monaten (Babyspielzeug etc.)		85 14 06	Kunststoffbaukasten
85 10 01	Rassel/Greifling (für Kinder unter 36 Monaten geeignet)		85 14 07	Bausatz für Papp-/Papiermodelle
85 10 02	Bauklotzspiel (für Kinder unter 36 Monaten geeignet)		85 14 08	Klebstoff für Bastel-/Bauset Spielwarenbereich
85 10 03	Steckspiel (für Kinder unter 36 Monaten geeignet)		85 14 09	Lack für Bastel-/Bausets Spielwarenbereich
85 10 04	Großteile-Puzzlespiel (für Kinder unter 36 Monaten geeignet)		85 14 20	Perlenspiel
85 10 05	Hampelfigur (für Kinder unter 36 Monaten geeignet)		85 14 21	Steckspiel
85 10 06	Ziehfigur (für Kinder unter 36 Monaten geeignet)		85 14 22	Handarbeitsset für Kinder
85 10 07	Puppe (für Kinder unter 36 Monaten geeignet)		85 14 23	Bastelbögen/Buntpapier
85 10 08	Stofftier (für Kinder unter 36 Monaten geeignet)		85 14 24	Puzzlespiel außer 851004
85 10 09	Fahrzeug (für Kinder unter 36 Monaten geeignet)		85 15 00	Modelliermassen
85 10 10	Bilderbuch (für Kinder unter 36 Monaten geeignet)		85 15 01	Knete
85 11 00	Modellspielzeug		85 15 02	Aushärtbare Knete
85 11 01	Figur/Puppe		85 15 03	Wabbelmasse
85 11 02	Stofftier		85 16 00	Aktionsspielzeug
85 11 03	Kraftfahrzeug		85 16 01	Pistole/Schwert
85 11 04	Flugzeug		85 16 02	Ballspiel
85 11 05	Eisenbahn		85 16 03	Werkzeugkoffer
85 11 06	Schiff/Boot		85 16 04	Flugdrachen

Matrix-Code	Matrix (Untersuchungsgut)		Matrix-Code	Matrix (Untersuchungsgut)
85 11 51	Figuren-/Puppenzubehör		85 16 05	Sandspielzeug
85 12 00	Mal- und Zeichenbedarf		85 16 06	Seifenblasen-Spielzeug
85 12 01	Wasserfarben/Tuschkasten		85 16 07	Wasserspielzeug
85 12 02	Fingerfarben		85 16 08	Musikspielzeug
85 12 03	Filzstifte/Buntstifte		85 17 00	Rollenspielzeug
85 12 04	Plakatfarben		85 17 01	Arztkoffer
85 12 05	Wachsmalstifte		85 17 02	Kaufmannsladen und Zubehör
85 12 06	Kreide		85 17 03	Puppenhaus
85 12 07	Spielware mit Schreib-/Malfunktion		85 17 04	Frisierset
85 13 00	Gesellschaftsspiele		85 17 05	Kosmetikset
85 13 01	Geduldsspiel		85 17 06	Spielzeuggeschirr
85 13 02	Lernspiel (ausgen. 851400)		85 17 07	Spielzeugkochset
85 14 00	Bau- und Experimentierkästen Kreativspiele		85 17 08	Magier-/Zauberkasten
85 14 01	Metallbaukasten		85 20 00	Bilderbücher
85 14 02	Chemieexperimentierkasten		85 90 00	Scherzartikel
85 14 03	Physikexperimentierkasten			
85 14 04	Modellbaukasten und -set			

Tabelle 28: Auszug aus dem ADV-Kodierungskatalog zur Matrix „Spielwaren und Scherzartikel“

Gemäß der BVL-Kodierung und als Auszug zu den Spielwaren und Scherzartikeln (Tabelle 28) werden die Spielwaren und Scherzartikel gemäß einem dreistufigen Thesaurus beschrieben. Auf der zweiten Stufe wird zwischen „Spielzeug für Kinder unter drei Jahren“ und „Spielzeug für Kinder über drei Jahre“ mit einer erwarteten Beispielweise als Modellspielzeug, Rollenspielzeug, Aktionsspielzeug usw. eingeteilt. Die dritte Stufe differenziert weiter hinsichtlich der Funktion des Spielzeugs.

Die im Rahmen des BÜPs vermessenen und vom BVL übermittelten Proben enthalten als Produktbeschreibung lediglich die Kodierung gemäß dem ADV-Katalog (Tabelle 28). Darüber hinausgehende Details sind nicht bekannt. So existiert z. B. auf der dritten Ebene die Kategorie Puppe/Figur. Dabei ist nicht bekannt, ob es sich bei der Probe um eine große, z. B. babyähnliche Puppe handelt, die bei dem Kind insbesondere Mädchen eine zeitliche intensive Beschäftigung in Form des Mutter-Kind Rollen-

spiels auslöst oder um eine kleine Plastikfigur, wie sie besonders bei Jungen als Sammel- und Tauschobjekte gehandelt werden. Die Abbildung 25 illustriert die Vielfalt der Möglichkeiten. Obwohl es sich bei allen Produkten um Erzeugnisse handelt, die sich in die Kategorie Puppe/Figur einordnen lassen, ist vermutlich die Dauer und Art des Bespielens unterschiedlich.



Abbildung 25: Verschiedene Beispiele für die Kategorie „Puppe/Figur“

Aber auch für genau beschriebene Gegenstände sind die Modalitäten bei der Anwendung mit großer Unsicherheit behaftet. Die Beschreibungen der Gegenstände in der RAPEX-Liste sind sehr ausführlich und auch oft mit Abbildungen versehen. Darüber hinausgehende Informationen z. B. zur Analytik beschränken sich aber anders als bei den BVL-Daten auf die Konzentrationsangaben.

Um Daten verschiedenen Ursprungs zusammenfassen zu können, wurde als Ausgangsbasis die Systematik der Datenquelle gewählt, die die meisten Messergebnisse abdeckte. Dies ist im Bereich der Kinderartikel die BVL-Kodierung nach dem ADV-Katalog. Diese wurde übernommen, weiter ausgebaut und die Produkte mit zusätzlichen Attributen ergänzt (siehe Abbildung 26 und Tabelle 29):

- Funktion des Produktes
- Mutmaßliches Alter der Zielgruppe (Baby, Kind < 36 Monate, Kind > 36 Monate, Jugendlicher, Erwachsener)
- Material (z. B. PVC, bearbeitetes Holz)

Die Beschreibung der Produkte konnte jedoch nicht einheitlich vorgenommen werden, da aus den oben erwähnten Gründen die Informationen oft fehlen. Es ist jedoch möglich, sowohl Szenarien für eine breite Gruppe von Produkten (z. B. Puppe/Figur) als auch für spezifische Produkttypen (z. B. Holzspielzeug für Babys) zu erstellen. Beim letzteren Fall ist es dann allerdings nicht mehr möglich, auf den kompletten Datensatz zurückzugreifen, so dass die Anzahl der erfassten Produkte dann sehr klein ist.

Systematik der Verbraucherprodukte

Anwendung

- Spielzeuge
- Büroartikel
- Freizeitartikel (z.B. Sportausrüstung)
- Baumaterialien (z.B. Fugendichtmasse, Auslegware, Tapeten, Lacke)
- Gegenstände der Wohnungsausstattung (Duschvorhänge, Möbel)
- Bekleidung
- Körperpflegeprodukte/Kosmetik
- Transportmittel (Auto, Fahrrad etc.)
- Medizinische Produkte

Zielgruppe

- Baby
- Kleinkind (bis 3 Jahre)
- Kindergartenkind (3-5 Jahre)
- Schulkind
- Teenager
- Erwachsene
- Ältere Erwachsene

Material

- PVC
- Holz, behandelt
- Lacke
- Klebstoffe



Abbildung 26: Beschreibung und Gruppierung der Produkte durch Zuordnung bestimmter Eigenschaften

	Beispiel 1	Beispiel 2	Anmerkungen
Oberkategorie	Kinderartikel	Kinderartikel	Grobe Oberkategorie
Kategorie, 1. Ebene	Spielzeug	Bastelmaterial	
Kategorie, 2. Ebene	Figur, Puppe	Perlen	
Kategorie, 3. Ebene	Puppe		
Alter der Zielgruppe	Kind		
Produkt	Produktbezeichnung des Herstellers		gemäß den Angaben in der Datenquelle
Beschreibung	Puppe, ungefähr 30 cm hoch, mit blondem Haar, gekleidet mit einem weißen und goldenen Hochzeitskleid. Accessoires: 2 Paar Schuhe, 2 Haarspangen 1 Haarreifen, 2 Haargummis, Handschuhe	Didaktisches Bastelset mit 3200 verschiedenfarbigen Perlen, 3 kleine Platten, Bügelpapier und Anleitung	Beschreibung gemäß den Angaben in der Datenquelle
Probenteil	Kopf		Teil des Gegenstandes, von dem die Probe entnommen wurde
Material	PVC	PVC	
Meldeland	NL	DK	Land, das die Meldung erstellt hat
Ursprungsland	CHN	HK	Land, in dem das Produkt hergestellt wurde
Jahr	2009	2005	Jahr der Meldung

Tabelle 29: Auszug aus Datenfeldern Bereich Kinderartikel (siehe auch Anhang)

6.3 Beschreibung möglicher Anwendung der Produkte und Identifikation der relevanten Expositionspfade

Neben der Freisetzung der Chemikalie aus einem Produkt ist die Dauer und Häufigkeit der Nutzung sowie die genaue Art der Handlungsweise entscheidend für die Schätzung der Exposition. Je nach Verwendung eines Produktes und Art des betrachteten Stoffes kann es zur oralen, dermalen oder inhalativen Aufnahme kommen. In manchen Fällen müssen auch mehrere Expositionspfade betrachtet werden.

Weiterhin unterscheidet man die bestimmungsgemäße, also die von dem Hersteller vorgesehene Anwendung, von der nicht bestimmungsgemäßen Anwendung. Für die Expositionsschätzung werden in diesem Projekt davon unabhängig alle bekannten und weitverbreiteten Handlungsweisen seitens des Verbrauchers betrachtet. Ein Beispiel

für eine nicht bestimmungsgemäße Anwendung seitens des Verbrauchers ist das in den Mund nehmen von Gegenständen (Mouthing), die dafür nicht vorgesehen sind. Dieses Verhalten ist besonders typisch für Kinder und findet daher in einem eigenen Abschnitt in diesem Report Berücksichtigung.

Entsprechend der Bandbreite von Verbraucherprodukten ergibt sich eine Reihe möglicher Betätigungen (Abbildung 27). Diese können aktiv, wie z. B. essen, spielen, bauen, reinigen oder aber passiv sein, wie z. B. der direkte Hautkontakt beim Tragen von Kleidern oder das Einatmen von Chemikalien durch die Freisetzung aus Möbeln, Textilien etc. Auch Kombinationen sind denkbar, wie z. B. bei der Anwendung von Körperpflegeprodukten oder bei baulichen Maßnahmen, da der Anwendung eines Produktes eine passive Exposition folgen kann.

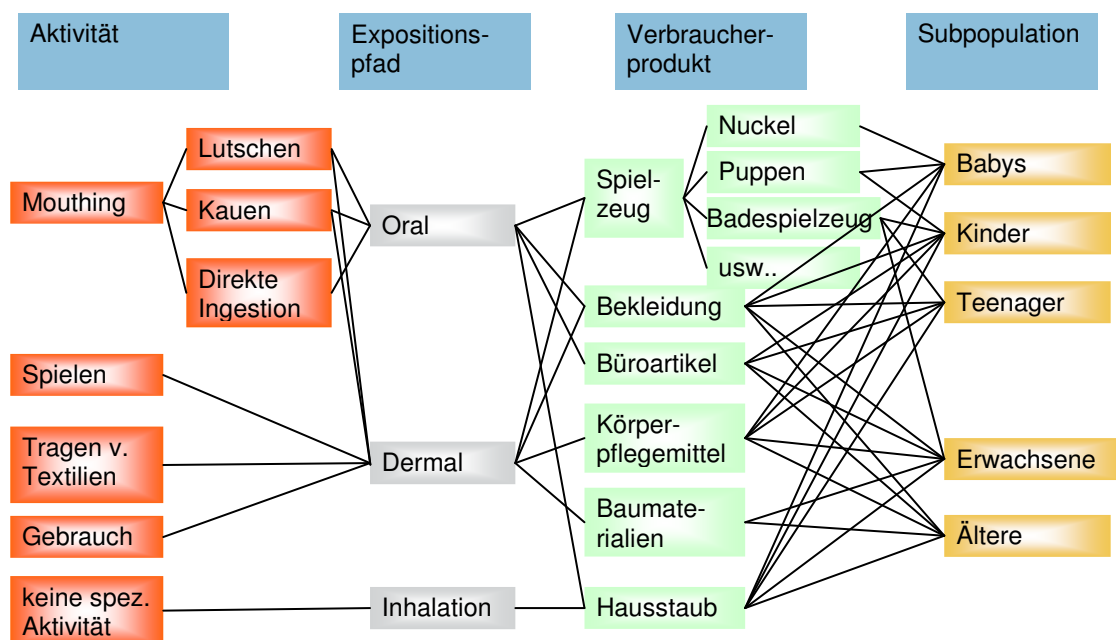


Abbildung 27: Verknüpfung von möglichen Aktivitäten, Produktklassen, Altersgruppen und Expositionspfade

Im Gegensatz zu den Verzehrsstudien bei den Lebensmitteln gibt es keine systematischen Studien oder Surveys zur Anwendung der Produkte durch den Verbraucher.

Damit sind nur wenig valide Daten verfügbar. Zu einzelnen Themen wie z. B. dem Mouthing existieren Studien, die hier für die Expositionsschätzung herangezogen werden. In vielen Fällen fehlen jedoch solche Informationen, so dass den Schätzungen Annahmen über die Anwendungsdauer und -häufigkeit zugrunde gelegt werden müssen. Diese basieren z. B. auf Alter, Geschlecht, soziokulturellen und individuellen Bedürfnissen.

Erfahrungsgemäß kann die Anwendung bestimmter Produkte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Personen einer bestimmten Altersgruppierung und Geschlechtszugehörigkeit zugeordnet werden, z. B. der Gebrauch von Spielzeugen den Kindern, die Verwendung von Kosmetika den Frauen. Andere Produktklassen werden zwar von allen Geschlechtern und Altersgruppen verwendet, jedoch sieht das Warenangebot auch hier bestimmte Zielgruppen vor, z. B. bei den Körperpflegeprodukten (Babyshampoo, Duschmittel für Männer oder Frauen). Der Exposition gegenüber Chemikalien durch die Freisetzung im häuslichen Umfeld aus z. B. Möbeln, Fußbodenbelägen, Tapeten und ähnlichen sind zwar im Prinzip alle Personen einer Wohngemeinschaft unterworfen, aber auch hier gibt es individuelle Unterschiede durch Verweildauer und Aktivitätsgrad.

Im Prinzip kann der Kontakt bei den Verbraucherprodukten nahezu bei jeder Person unabhängig vom Alter und Geschlecht vorausgesetzt werden. Aus den oben genannten Gründen wird ein Expositionsszenario nur für die Fälle betrachtet, wo eine Exposition plausibel aufgrund der Aktivitätsmuster und der Verfügbarkeit erscheint.

In Tabelle 30 wird eine Aufstellung der möglichen Expositionspfade in Kombination mit den Produkten und den entsprechenden Personengruppen vorgenommen. Eine inhalative Aufnahme durch gasförmiges bzw. partikelgetragenes (Hausstaub) DEHP bzw. DINP ist für alle Altersgruppen beim Aufenthalt in geschlossenen Räumlichkeiten gleich wahrscheinlich. Durch den niedrigen Dampfdruck der Phthalate ist eine erhöhte Exposition bei Anwendung von DEHP- bzw. DINP-haltigen Klebstoffen, Lacken oder Fugendichtmassen jedoch nicht zu erwarten wie in Kapitel 6.10.1 in Form eines konservativen Szenarios ausgeführt. Eine entsprechende Exposition kann nur durch Messergebnisse von DEHP im Feinstaub aufgezeigt werden (Kapitel 6.10.2).

Produkttyp	Baby	Kleinkind	Kindergartenkind	Schulkind	Jugendlicher	Erwachsener	Älterer Erw.
Spielzeuge	O D	O D	O D	D	D	(D)	(D)
Kinderartikel für den bestimmungs- mäßigen oralen Gebrauch (Beißring, Nuckel)	O D	O D					
Gegenstände der Kinderpflege	O D	O D				D	
Büro- / Bastelartikel		O D	O D	O D	D	D	D
Elektronische Geräte			(D)	D	D	D	D
Freizeitartikel			D	D	D	D	D
Baumaterialien als „Wohnungsinventar“ z. B. Fußbodenbeläge	D	D	D	D	D		
Baumaterialien während der Verarbeitung durch den Laien						D	D
Gegenstände der Wohnungsausstattung (z. B. Duschvorhänge, Möbel)	D	D	D	D	D	D	D
Bekleidung / Textilien (z. B. T-Shirts, Bettwäsche)	O D	O D	D	O D	D	D	D
Körperpflegeprodukte / Kosmetik	D	D	D	D	D	D	D
Transportmittel (Auto, Fahrrad etc.)		D	D	D	D	D	D

Tabelle 30: Identifikation des Expositionspfades aufgrund der Verknüpfung Produkttyp und Altersgruppe

Der dermale Kontakt (D) kann z. B. durch das Tragen von Textilien, durch das Auftragen einer Lotion oder durch das Anfassen von Gegenständen während der Anwendung verursacht werden. Die betroffene Personengruppe sowie Kontaktdauer und -häufigkeit wird aufgrund bestimmter Annahmen festgelegt.

Der orale Pfad (O) wird durch Lutschen, Saugen, Kauen zum Teil mit direkter Ingestion bedient. Dabei kann das in den Mund nehmen bestimmungsgemäß erfolgen wie bei Beißringen, Nuckeln oder Flaschensaugern. Dies sind Anwendungen, die durch Babys und Kleinkinder ausgeübt werden. Das Mouthing beschreibt ein Verhaltensmuster, das

unabhängig vom Produkttyp zum oralen Kontakt führt und ebenfalls häufiger bei Kindern anzutreffen ist.

6.4 Charakterisierung der Expositionsszenarien

Nach der Definition der WHO für Expositionsszenarien (siehe Kapitel 3) wurde für die direkten und indirekten Expositionen durch Verbrauchererzeugnisse (Tabelle 30) ein Konzept entwickelt, das eine Beschreibung der Bedingungen oder Annahmen über Quellen, Pfade, Mengen oder Konzentrationen der involvierten Stoffe liefert. Es beschreibt den exponierten Organismus oder das System, die Population oder Subpopulation, die Zahl der exponierten Individuen, ihre Charakteristika und Gewohnheiten, die zur Untersuchung und Quantifizierung der Exposition erforderlich sind.



Abbildung 28: Bausteine des Expositionsszenarios

Das Expositionsszenario besteht also aus vielen Bausteinen (Abbildung 28), die möglichst exakt beschrieben sein sollten. Diese sind

- die betrachtete Chemikalie (agent), hier: DEHP und DINP.
- die Expositionsquelle (source); dabei handelt es sich im vorliegenden Fall um die Verbraucherprodukte, in denen der Stoff vorkommt und aus denen er freigesetzt wird. Sie werden qualitativ über ihren Anwendungszweck, ihre äußere Form, Material usw. (siehe oben) und quantitativ durch die Konzentration von

DEHP/DINP im Produkt respektive durch die Freisetzung von DEHP/DINP aus dem Produkt charakterisiert.

- der Expositionspfad (route): oral, dermal, inhalativ; er wird durch die Stoffeigenschaften (z.B. Dampfdruck) und -vorkommen sowie der Produktanwendung bestimmt.
- die betrachtete Populationsgruppe (target); sie stellt in dem hier betrachteten Fall die gesamte deutsche Bevölkerung dar, wobei einzelne Gruppen (z. B. Kinder) gesondert betrachtet werden.
- die Zuordnung bestimmter Produktanwendungen (activity pattern), die durch die Häufigkeit und Dauer der Aktivität beschrieben werden.
- Expositionsort und zeitliche Vorgaben, da sie die Verfügbarkeit bestimmter Verbraucherartikel beeinflussen (z. B. Saisonware).

Mit Hilfe dieser Bausteine werden die verschiedenen Expositionsszenarien erstellt. Je nach Fragestellung können diese Szenarien sehr unterschiedlich charakterisiert sein. So kann z. B. *eine* bestimmte Populationsgruppe durch ein individuelles Szenario beschrieben werden, in dem die Exposition durch *eine* Chemikalie bedingt wird und durch *eine* bestimmte Aktivität mit einem Produkttyp über *einen* Aufnahmepfad erfolgt. Ein Beispiel dafür wäre die „Orale DEHP-Aufnahme bei Kleinkindern durch Lutschen an Puppen“. Oder es werden breite Expositionsszenarien erstellt, bei denen verschiedene Produkttypen, Populationsgruppen oder Anwendungen zusammengefasst werden, z. B. bei dem Szenario „Orale DEHP-Aufnahme bei Kindern durch das Mouthing an verschiedenen PVC-haltigen Verbraucherprodukten“. Die Übergänge sind fließend. Es können auch mehrere Stoffe in einem Szenario abgehandelt werden.

Die Entscheidung darüber, ob man die Szenarien spezifischer oder breiter anlegt, wird maßgeblich durch die Fragestellung, die Charakteristika der Produktanwendung und der Datenlage bestimmt. Je genauer die Angaben zu den einzelnen Bausteinen sind, je besser sie sich auch quantifizieren lassen, umso detaillierter lässt sich das Szenario aufbauen und die Exposition abschätzen.

Betrachtet man dagegen die Vielzahl von Verbraucherprodukten und ihre Anwendung, so zeigt sich, dass es nicht praktikabel ist, für jedes spezifische Produkt ein eigenes

Szenario zu entwickeln. Vielmehr muss nach Möglichkeiten sinnvoller Gruppierung gesucht werden. Eine Gruppierung kann auf der Grundlage gleicher bzw. ähnlicher Anwendung, gleicher Zielgruppe, gleichem Aufnahmepfad usw. erfolgen. Die Expositionsschätzung erfolgt dann für eine aggregierte Gruppe oder für einen Stellvertreter dieser Gruppe. Für das letztere Vorgehen haben van Engelen et al. (2007) den Begriff des „Sentinel Scenarios“ vorgeschlagen, bei dem ein bestimmtes Produkt mit hoher Stoffmenge und häufiger Verwendung zu einer Exposition führt, die wahrscheinlich die meisten der weiteren Anwendungen einschließt.

Eine erste Gruppierung erfolgte durch die Entscheidung, bei der Expositionsschätzung altersstratifiziert vorzugehen. Damit müssen a) anthropometrische Unterschiede (z. B. Körpergewicht) und b) unterschiedliche Aktivitätsmuster (z. B. bei Kindern und Erwachsenen) berücksichtigt werden. Eine weitere Gruppierung erfolgte bei den Produkten nach dem oben beschriebenen Muster.

Die Notwendigkeit, individuelle Szenarien zu betrachten, wird auch dadurch bestimmt, dass inzwischen moderne probabilistische Methoden zur Verfügung stehen, die sich auch für den Nichtstatistiker erschließen. Die Betrachtung der Exposition durch Anwendung probabilistischer Methoden berücksichtigt gleichzeitig alle Quellen, Pfade und Kontaktparameter. Probabilistische Verfahren können, wie bereits im Teil Lebensmittelexposition beschrieben, sowohl für umfangreiche populationsbezogene Expositionsschätzungen, aber auch als Instrumentarium für die Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse verwendet werden. In diesem Falle steht die Beschreibung der Unsicherheit im Vordergrund, da die Datenlage als eher dürftig bezeichnet werden muss, und zwar in allen Ebenen der Modellierung. Hierfür werden in erster Linie Bereiche definiert, innerhalb dieser die jeweiligen Parameter beschrieben werden. Dies erfolgt vorzugsweise durch Dreiecksverteilungen.

6.5 Direkte orale Exposition durch Mouthing

6.5.1 Expositionsszenario

Die orale Exposition mit DEHP oder DINP durch die bestimmungsgemäße Anwendung von Verbraucherprodukten kommt nur für wenige Produkttypen infrage, z. B. Zahnbürsten, Sauger und Beißringe (Kapitel 6.6). Diese werden den sogenannten Bedarfs-

gegenständen zugeordnet. Einen größeren Raum stellt der nicht-bestimmungsgemäße Kontakt dar. Er spielt vor allem im Kindesalter eine Rolle und wird durch das sogenannte Mouthing bedingt. Darunter versteht man in der Fachliteratur eine Verhaltensweise, die das „in den Mund nehmen“ von Gegenständen oder Körperteilen beschreibt und daher nicht die Funktion der Nahrungsaufnahme hat. Sie ist besonders bei Babys und Kleinkindern anzutreffen und spielt mit steigendem Lebensalter eher eine untergeordnete Rolle. Wichtigster limitierender Faktor des Mouthing ist die Mouthing-Zeit, die gleichzeitig auch die Expositionszeit für diesen Aufnahmepfad charakterisiert.

Im Folgenden werden diese Verhaltensmuster und die infrage kommenden Verbraucherprodukte beschrieben sowie die mathematischen Schätzmodelle vorgestellt, verglichen und angewendet. Es wird angenommen, dass das Mouthing bei der Altersgruppe der Babys und Kleinkinder zu einem hohen Maße zur Exposition beiträgt.

6.5.2 Das Mouthing-Verhalten

Das Mouthing-Verhalten ist keine einheitlich zu beschreibende Aktivität. So gibt es verschiedene Varianten, bei der zwischen Lecken, Lutschen, Kauen und direkter Ingestion durch (Ab)Beißen unterschieden werden kann (Groot et al. 1998; Oomen et al. 2004). Groot et al. führen aus, dass sehr große Unterschiede im Mouthing-Verhalten von Kindern zu beobachten sind. Es kann weder eine bestimmte Tageszeit noch ein bestimmtes Aktivitätsmuster zugrunde gelegt werden. Manche Kinder zeigen das Verhalten bei Müdigkeit, andere während ihrer aktiven Phase. Die Motivation dieser Aktion ist also sehr unterschiedlich (z. B. Beruhigen, Erkunden, Erleichterung beim Zahnen), was sich auf die Dauer und Intensität auswirkt. In Abhängigkeit vom Alter des Kindes ändern sich die bevorzugten Gegenstände als auch die Art des in den Mund Nehmens. Für die Kinder der Altersgruppe 6-12 Monate wurde beobachtet, dass 1/3 aller Aktivitäten dem Lutschen und 2/3 dem Saugen und Kauen zugeordnet werden können.

Der Studie von Smith & Norris (2003) nach ist das Verhalten nicht nur auf die Altersstufen des Kleinkindalters beschränkt, sondern beschreibt auch die bevorzugten Objekte des Mouthing. Die statistischen Angaben dieser Studie sind in der graphischen Darstellung in Abbildung 29 umgesetzt worden. Demnach sind, auch bei älteren Kindern, die Produkte mit den längsten Mouthing-Zeiten die Nuckel, während die

Zeiten für die Spielzeuge eher abnehmen. Die Finger spielen ebenfalls eine wichtige Rolle, ohne dass ein Alterstrend eindeutig erkennbar ist.

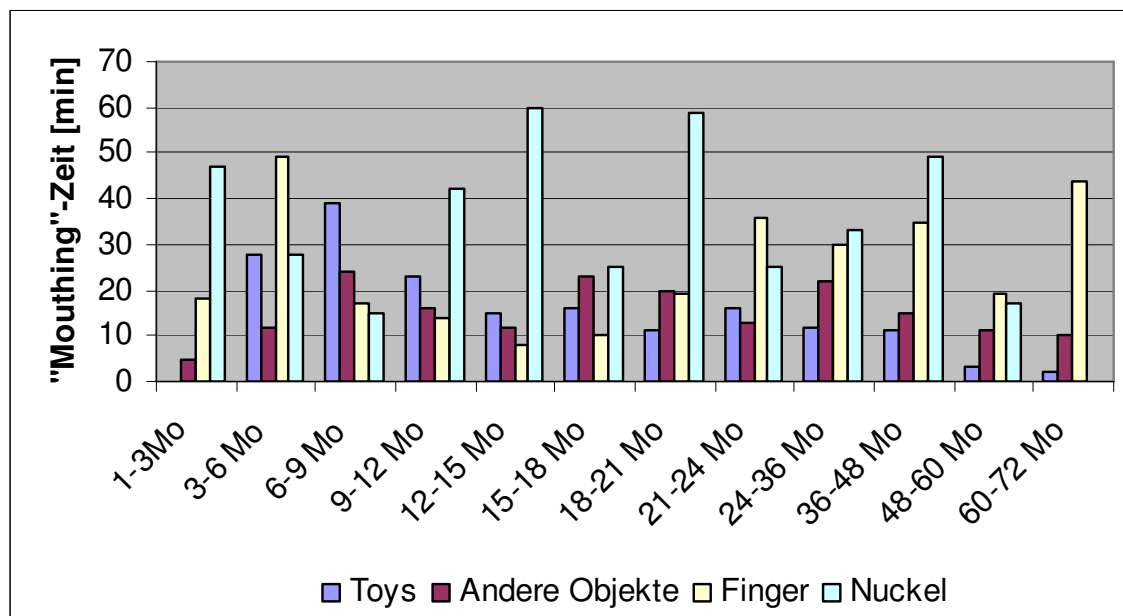


Abbildung 29: Mittlere Mouthing-Zeiten für verschiedene Objekte nach Alter gestaffelt nach Smith & Norris (2003)

Für die Schätzung der oralen Exposition sind die Art, die Dauer und die Häufigkeit der Handlungsweise als auch die Identifizierung des in den Mund genommenen Objekts entscheidend. Verschiedene Studien haben dies zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht. Einige Studien (Tulve et al. 2002) haben die Häufigkeit der Hand zu Mund- bzw. Objekt zu Mund-Kontakte zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht, andere Studien (Groot et al. 1998, Juberg et al. 2001, Smith & Norris 2003) beschäftigen sich (ebenfalls) mit der Dauer dieser Aktionen. Für die in Kapitel 6.5.4 vorgestellten Berechnungsmodelle, bei der die Migration des Phthalats aus dem Produkt in den Speichel berücksichtigt wird, ist die Mouthing-Zeit ein maßgeblicher Parameter für die zu berechnende Dosis. Daher werden nur Studien herangezogen, in denen *primär* die Mouthing-Zeit und nicht z. B. die Mouthing-Frequenz ermittelt wurden. Dies ist in den Veröffentlichungen von Groot et al. (1998), Juberg et al. (2001) und Smith & Norris (2003) entsprechend beschrieben worden. Die Ergebnisse dieser Studien werden im Folgenden kurz vorgestellt. Die Autoren dieser drei Studien ordnen die in den Mund genommenen Gegenstände prinzipiell den folgenden vier Gruppen zu:

- Spielzeug, dessen in Mundnahme seinem bestimmungsgemäßen Gebrauch entspricht, z. B. Beißring, Nuckel
- weiteres Spielzeug
- andere Objekte
- Finger

Diese Produktgruppen sind allerdings je nach Studie unterschiedlich zu den anderen abgegrenzt. So betrachten Juberg et al. bei den Spielzeugen vorrangig die Plastikspielzeuge und reduzieren die Gruppe der bestimmungsgemäß in den Mund genommenen Artikel auf die „Teether“.

Weitere Unterscheidungen im Aufbau der drei Studien ergeben sich durch

- die Anzahl der betrachteten Kinder
- das Alter der Kinder
- die Einteilung in Alterskategorien
- den Beobachtungszeitraum
- die Methode der Beobachtung
- die Extrapolation vom Beobachtungsintervall auf den 24 h-Tag

Die Arbeit von Smith & Norris zeichnet sich durch die Erfassung von 236 Kindern und einem dabei berücksichtigten Altersbereich von 1-72 Monaten aus. Die Kinder wurden in 12 Alterskategorien eingeteilt. Groot et al. berücksichtigen 42 Kinder in 4 Altersgruppen im Bereich von 3-36 Monaten. Die 107 Kinder der Juberg-Studie lassen sich in die zwei Altersgruppen 0-18 und 19-36 Monate einteilen.

Will man die Mouthing-Zeiten der Studien untereinander vergleichen, so werden die Ergebnisse der verschiedenen Alterskategorien auf die Studie mit der größten Einteilung zusammengefasst. Damit können zwei Alterskategorien berücksichtigt werden: die Kinder bis 18 Monate und die Kinder von 18-36 Monate. Nur die Arbeit von Smith & Norris betrachtet noch Kinder darüber hinaus. Diese Werte wurden allerdings in der Tabelle 31 und Abbildung 30 nicht berücksichtigt. Bei den darin zusammengefassten Daten handelt es sich um die mittleren Mouthing-Zeiten.

Für die Produktgruppe Spielzeug und andere Objekte nehmen die beobachteten Zeiten mit dem Übergang zu der Kategorie der älteren Kinder grundsätzlich ab. Eine Ausnahme ist die leichte Zunahme für andere Objekte, die von Smith & Norris beobachtet wurde. Diese Tendenz zeigt sich bei dieser Studie auch für den Nuckel und die Finger. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Juberg et al. Mit Ausnahme der Beobachtungen von Groot et al. zeigen die summierten mittleren Mouthing-Zeiten kaum Unterschiede für die beiden Altersgruppen, lediglich die Art der Objekte variiert. Eine Abnahme verzeichnen Smith & Norris erst für die Kinder älter als 36 Monate, wobei die Werte in dem betrachteten Altersbereich relativ konstant bleiben (siehe Anhang und Abbildung 30).

	Spielzeug		Nuckel		And. Objekte		Finger		Total	
Alter [Mo]	< 18	18-36	< 18	18-36	< 18	18-36	< 18	18-36	< 18	18-36
			Mittlere Mouthing-Zeit [min/d]							
Juberg et al.	23 ¹⁾	2 ¹⁾	108	126	9	2	–	–	140	130
Groot et al.	15,4 ²⁾	1,1 ²⁾	46,5	20,8	6	2	11	6,3	79	30
Smith & Norris	20,2	13	36,2	39	15,3	18	19,3	28,3	91	99
MW alle Studien	20	5	64	62	10	7	15	17	103 108	86 92

Tabelle 31: Mittlere Mouthing-Zeiten in [min/d] der Studien von Juberg et al. (2001), Groot et al. (1998) und Smith & Norris (2003) zusammengefasst für die Altersgruppe der bis 18 Monate und der 18-36 Monate alten Kinder; ¹⁾Plastikspielzeug & Beißringe, ²⁾„Toys for mouthing“ & „other toys“

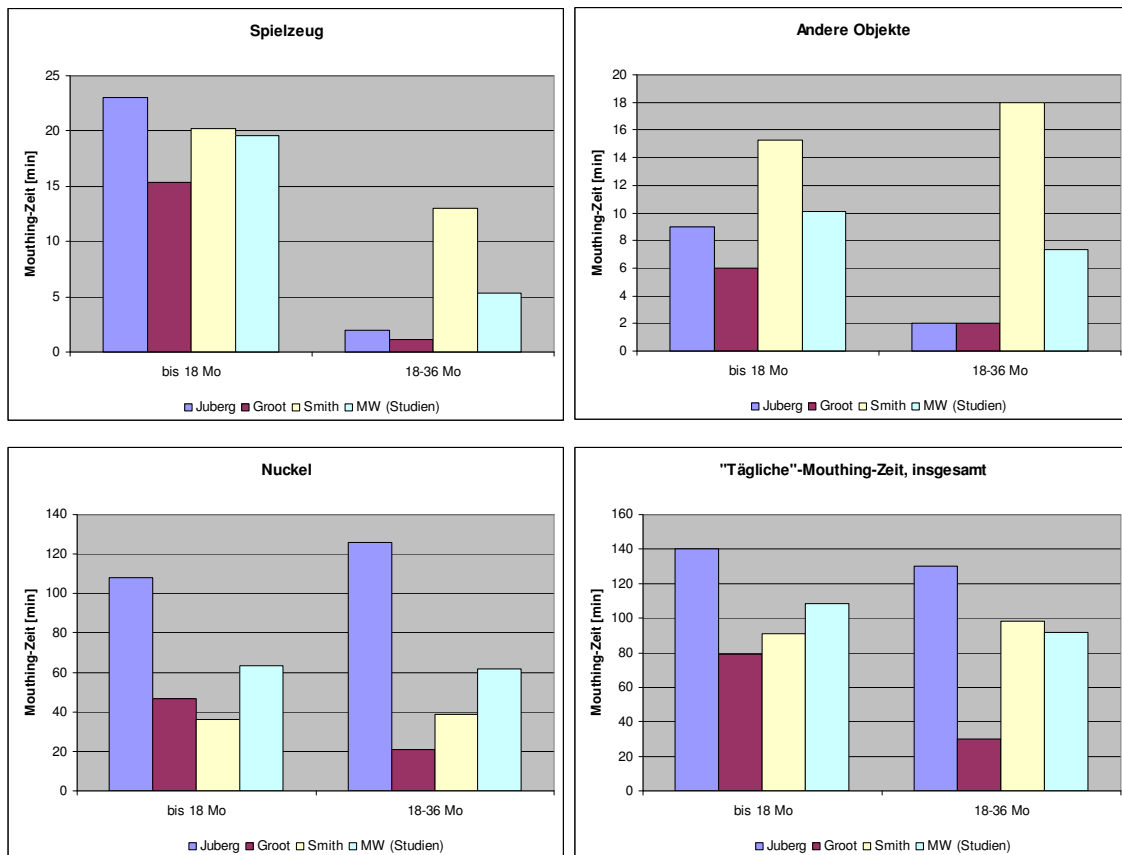


Abbildung 30: Vergleich der Mouthing-Zeiten der drei Studien für die verschiedenen Produkt- und Altersgruppen

Eine gute Vergleichbarkeit zeigt sich in den Zeiten innerhalb *einer* Alters- und Produktgruppe. Für Spielzeug liegen die Zeiten für die bis 18 Monate alten Kinder im Bereich von 15-23 Minuten (MW = 20 min), beim Nuckel im Bereich von 36-108 Minuten (MW = 64 min) und bei anderen Objekten im Bereich von 6-15 Minuten (MW = 10 min). In der Altergruppe 18-36 Monate liegen die Werte von Smith & Norris für Spielzeug mit 13 Minuten gegenüber 1 und 2 Minuten (MW = 5 min) und bei den anderen Objekten mit 18 Minuten gegenüber 2 Minuten (MW = 7 min) im Vergleich zu den anderen beiden Studien höher.

Unter Berücksichtigung der großen Variabilität des Verhaltensmusters (von gar nicht „Mouthen“ bis hin zum extensiven „Mouthen“), den verschiedenen Studiendesigns, der nicht absolut identischen Festlegung der Produktgruppen und der unterschiedlichen Altersstruktur der Kinder respektive ihrer Erfassung in Alterskategorien liegen die beobachteten mittleren Mouthing-Zeiten relativ dicht beieinander.

Anders ist es bei den Extremwerten. Wie von Juberg et al. (2001) ausgeführt, gibt es Kinder, die keine oder nur eine geringe Neigung aufweisen, Objekte in den Mund zu nehmen. Andererseits gibt es auch Kinder mit ausgeprägtem Verhalten zum Mouthing. Bei der statistischen Auswertung berücksichtigen die Autoren das durch die Berechnung der mittleren Mouthing-Zeiten bei allen Kindern im Vergleich zu den mittleren Mouthing-Zeiten bei den „mouthenden“ Kindern. Werden nur die Kinder mit diesem Aktivitätsmuster berücksichtigt, so liegt die mittlere Zeit z. B. bei den Kindern der Altersgruppe kleiner 18 Monate für Spielzeug bei 28 Minuten im Vergleich zu 17 Minuten unter der Berücksichtigung aller Kinder.

Groot et al. (1998) und Smith & Norris (2003) geben die maximal beobachteten Zeiten an. Mittelt man bei Smith & Norris über die Maximalwerte aller Altersgruppen (insgesamt 12), dann erhält man für die Spielzeuge 112 Minuten, für die Nuckel 206 Minuten, für die anderen Objekte 74 Minuten und für die Finger 134 Minuten. Die größten Maximalwerte finden sich in der Gruppe Spielzeug in den Altersgruppen 6-9 Monate mit 227 Minuten, 3-6 Monate mit 155 Minuten und 24-36 Monate mit 126 Minuten. Bei der Gruppe andere Objekte wurden die Spitzenwerte bei den Kindern der Altersklasse 24-36 Monate mit 148 Minuten erreicht. Diese extremen Werte lassen sich nicht durch die Ergebnisse von Groot et al. verifizieren. Mittelt man hier über die Maxima, so ergeben sich für die Spielzeuge 49 Minuten, für die Nuckel 13 Minuten, für die anderen Objekte 24 Minuten und für die Finger 43 Minuten.

Es gibt Kinder, die über den gesamten Tag verteilt mehr als zwei Stunden eine Vielzahl der verschiedensten Objekte in den Mund nehmen. Dies wurde von der CSTEE (1998) dahingehend berücksichtigt, dass bei der Aufnahme durch das In-den-Mund-nehmen von Spielzeug als Standardparameter für eine Expositionsschätzung eine Zeit von täglich drei Stunden, ein Körpergewicht von 8 kg und einer Oberfläche von 10 cm² zu verwenden ist.

Diese Parameter werden auch für die im ersten Schritt durchgeführten deterministischen Schätzungen herangezogen, um den Einfluss von Konzentration und Migration auf die Ergebnisse zu untersuchen.

Im Weiteren wird dann der Einfluss der Zeit untersucht. Das Ziel der Expositionsschätzung ist die Ermittlung einer mittleren Aufnahme über eine längere

Zeitperiode, wobei dann die mittleren Werte (Mediane, Mittelwerte) verwendet werden. Für das Spielzeug bedeutet das, dass 20 Minuten als tägliche Expositionszeit zugrunde gelegt werden. Durch die Vergleichbarkeit der Daten bezüglich der Mittelwerte werden dort wo nötig die altersmäßig differenzierten Daten von Smith & Norris herangezogen, wie z. B. bei der Betrachtung älterer Kinder. Zur Schätzung extremer Aufnahmewerte können auch Maxima oder hohe Perzentilwerte verwendet werden, die Ergebnisse beschreiben dann aber nur kurzfristige (fakultative) hohe Expositionen.

6.5.3 Betrachtung möglicher Verbraucherprodukte für das Mouthing

Aus den in Kapitel 6.5.2 betrachteten Studien ist ersichtlich, dass Kinder prinzipiell nicht zwischen verschiedenen Gegenständen beim Mouthing differenzieren, die Verfügbarkeit der einzelnen Dinge jedoch unterschiedlich ist und damit auch die Mouthing-Zeiten für die einzelnen Gruppen.

Für die Expositionsschätzung wurden Daten zu den drei Gruppen Nuckel, Beißring (bestimmungsgemäßer Gebrauch), Spielzeuge und andere Objekte zusammengetragen (siehe Anhang).

6.5.3.1 Literaturdaten zu DEHP und DINP

Trotz des Verbots von DEHP in Spielzeugen zeigen die regelmäßigen Meldungen in der RAPEX-Liste und auch die Ergebnisse der nationalen Überwachung, dass weiterhin DEHP-haltige Spielzeuge auf dem Markt sind. Da bei Verwendung von DEHP als Weichmacher dieser auch in größeren Mengen vorliegt, werden Messwerte, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen, als Nullwerte behandelt. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei der Kunststoffproduktion entweder DEHP-Mengen im analytisch nachweisbaren Bereich oder kein DEHP verwendet wurde.

Aus verschiedenen Quellen wurden Konzentrations- und Migrationsangaben zum Spielzeug zusammengetragen.

- Im Rahmen der nationalen Überwachung (BÜP, Verdachtsproben etc.) wurden dem BfR 608 Datensätze zu DEHP und 582 Datensätze zu DINP für die Bereiche

Spielzeug, Bedarfsgegenstände, Malbedarf, Sportgeräte und Waschmittel vom BVL übermittelt.

- Von der Dänischen EPA wurden 25 Berichte berücksichtigt. Dabei behandeln 9 Berichte Produkte, die speziell für die Zielgruppe Kinder bestimmt sind.
- Die RAPEX-Liste enthält 284 Eintragungen zu DEHP und 166 zu DINP (Stand 2009) für die gesetzlich geregelten Kategorien Spielzeuge, für den Kindergebrauch hergestellte Schreibwaren und Bastelmaterialien sowie Produkte der Babypflege (z. B. Wickelauflagen).
- TÜV Rheinland-Berichte enthalten einige Angaben zu Untersuchungen im Spielzeugbereich.
- Berichte wie z. B. von Greenpeace, Stiftung Warentest und Öko-Test enthalten Hinweise auf belastete Produkte, jedoch werden hier selten differenzierte Konzentrationsangaben veröffentlicht.
- Des Weiteren wurden wissenschaftliche Publikationen, die Konzentrations- und Migrationsangaben im Rahmen bestimmter Fragestellungen liefern, berücksichtigt. Wichtig für die Modellierung sind dabei die Fragen nach der Freisetzung von Phthalaten aus Verbraucherprodukten bzw. der die Migration beeinflussenden Parameter.

Die meisten Quellen liefern lediglich Angaben zur Konzentration von DEHP und DINP in Verbraucherprodukten. Vereinzelt sind von der Dänischen EPA Migrationsmessungen veröffentlicht worden (Hansen & Pedersen 2005). Der Hauptteil der Migrationsdaten entstammt wissenschaftlichen Journalen. Insgesamt sind aus der Literatur zurzeit 923 Kinderartikel erfasst: 910 mit Konzentrations- und 51 mit Migrationsangaben. Hinzu kommen die im BfR gemessenen Werte.

6.5.3.2 Parallele Messungen der Gehalte von DEHP, DINP und DINCH in Produkten und Ermittlung der Migrationsraten

Das BfR hat sich in einem Teil dieses Projektes mit der Analytik von Weichmachern in Kunststoffen befasst und für einige Proben zusätzliche Messungen der Gehalte von DEHP vorgenommen und Migrationsraten bestimmt. Die Einzelheiten hierzu sind im Band II (Analytik) beschrieben. Insgesamt wurden 169 Proben analysiert, davon

wurden 138 vom BfR im Handel gekauft. Da DEHP als Weichmacher in Spielzeug nicht mehr zugelassen ist, ist die Wahrscheinlichkeit, positive Ergebnisse im Sinne eines Nachweises in derartigen Produkten zu erzielen, gering. Für die Generierung von Migrationsdaten ist es aber erforderlich, dass ein Produkt DEHP enthält. Im Überwachungsprogramm der Bundesländer wurde, wie schon gezeigt, DEHP in Produkten nachgewiesen. Das BfR hat sich daher an die Laboratorien der Länder mit der Bitte gewendet, eventuell noch vorhandene Proben für Migrationsmessungen zur Verfügung zu stellen. Dies konnte für 30 Proben von den Untersuchungslaboren der Bundesländer realisiert werden. Im Band II werden die Ergebnisse eingehend beschrieben. Ein Ergebnis ist in Abbildung 31 dargestellt. Die Messungen zu DINCH wurden dabei nicht verwendet, da es sich dabei nicht um ein Phthalat handelt.

Aus den in Abbildung 31 dargestellten Daten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Insbesondere bei geringen Gehalten (< 20 %) besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Gehalten von DEHP und DINP und der Migration in den gemessenen Produkten. Bei hohen Gehalten liegt eine bimodale Verteilung vor. Die Gründe hierfür sind nicht bekannt. Die Streuung der Migrationsraten könnte durch die Art des Kunststoffes und dessen Zusammensetzung bedingt sein. Z. B. können bei Produkten mit hohen Gehalten aber geringen Migrationsraten besondere Maßnahmen getroffen worden sein, die die Freisetzung des Phthalats verhindern.

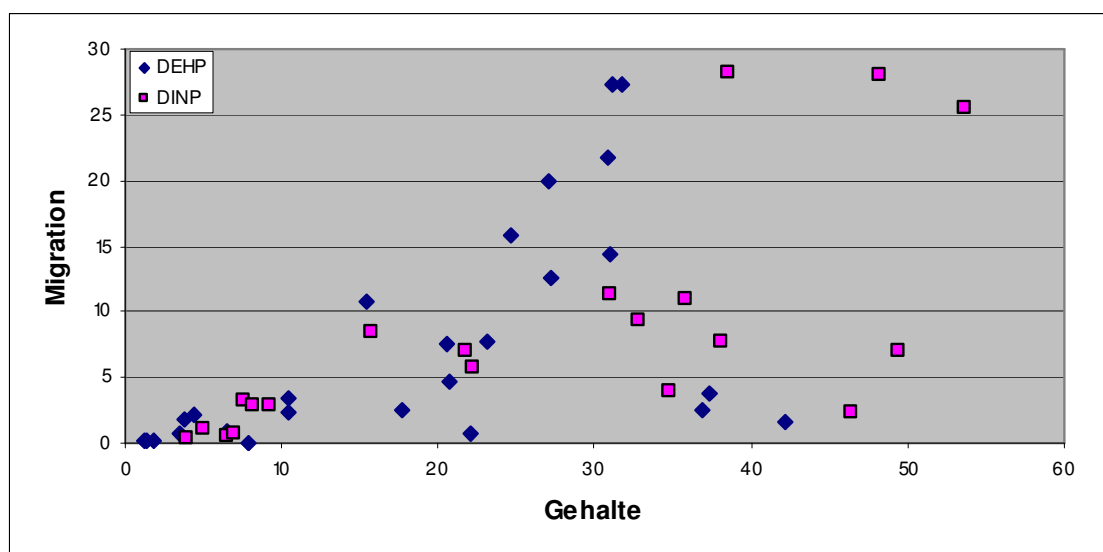


Abbildung 31: Scatterplot der Messungen von DEHP und DINP in Spielzeugerzeugnissen (Gehalte [%], Migration [$\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \text{ h})$])

6.5.3.3 Beschreibung des gemeinsamen Datensatzes zu DEHP und DINP

Insgesamt wurden für die oben genannten Kategorien 1285 Werte zu DEHP und 1003 Werte zu DINP berücksichtigt (Tabelle 32). In Abbildung 32 sind die Konzentrationen für DEHP und DINP für alle erfassten Produkte in Konzentrationsintervallen dargestellt. Sie werden durch die große Zahl von Gehaltsmessungen in Spielzeugen dominiert. Beide Verteilungen sind trotz der Heterogenität der verschiedenen Artikel vergleichbar. Eine Aufschlüsselung der Verteilungen hinsichtlich verschiedener Produktkategorien befindet sich im Anhang. Um Unterschiede zwischen DEHP und DINP in der Expositionsschätzung abzubilden, wurden für die individuellen Verteilungen Gewichtungsfaktoren eingeführt (siehe Kapitel 6.5.6).

Oberkategorie	Anzahl Messwerte		Unterkategorie	Anzahl Messwerte	
	DEHP	DINP		DEHP	DINP
Spielzeug	1084	913	Puppe/Figur	720	629
			Wasserspielzeug	170	123
			Aktions- & Rollenspielzeug	69	62
			Beißring/Nuckel/Rassel	67	68
			Ball	32	21
			Sonstiges	26	10
„Childcare“ (Wickelauflagen u. ä.)	53	25			
Kleidung, Textilien & Fashionartikel (Kleider, Schuhe, Taschen u. ä.)	67	42			
Schreibwaren (Radiergummis, Stifte u. ä.)	30	12			
Bastelmaterial	39	10			
Sportgeräte	8	-			
Kinderpflegemittel mit Spielzeugcharakter	4	1			
„alle“ Produkte (Summe)	1285	1003			

Tabelle 32: Probenzahl für die verschiedenen Produktkategorien

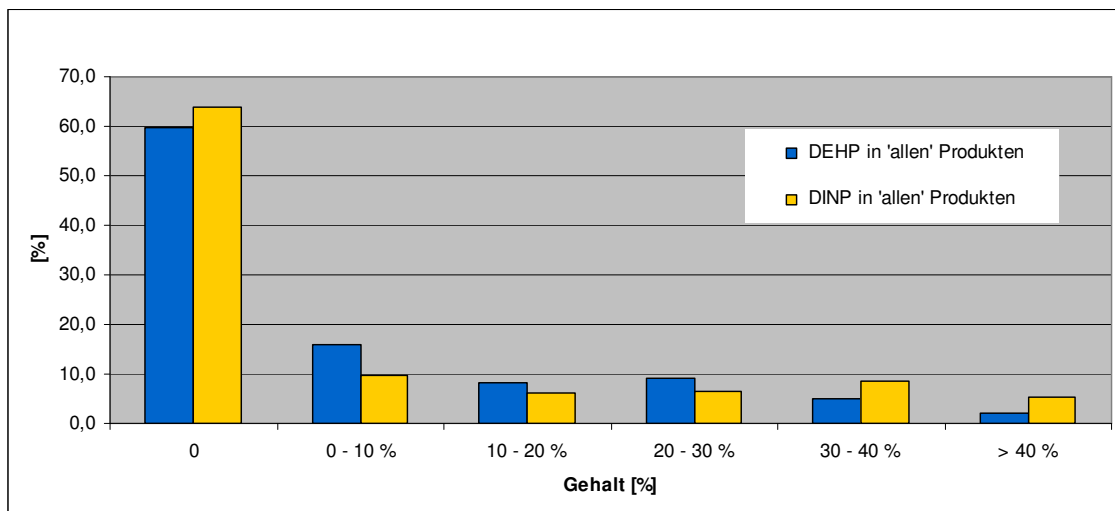


Abbildung 32: DEHP/DINP-Konzentration in der Gruppe „alle“ Produkte, die im Mouthing-Szenario berücksichtigt wurden

6.5.4 Expositionsmodelle

Die Exposition durch das Mouthing-Verhalten wurde unter Verwendung zweier Modelle geschätzt. Das erste Modell wurde z. B. in der Publikation von Greene (1998) beschrieben. Dieses Modell geht davon aus, dass bei experimentell ermittelten Migrationsdaten eine externe Dosis ohne Kenntnis der Gehalte und Massen berechnet werden kann.

$$D = \frac{r_m \times t}{BW} = \frac{A \times R_m \times t}{BW} \quad \text{Gl. 9}$$

Diese lineare Abhängigkeit, die außer der betrachteten Kontaktfläche keine Angaben zu dem Produkt benötigt, basiert allein auf der experimentellen Bestimmung der Migration und findet daher auch bei diesen Studien ihre Anwendung (Babich et al. 1998, 2004). Leider stellt die Verfügbarkeit von Migrationsdaten die Ausnahme und nicht den Regelfall dar.

Wenn das Reservoir als endlich betrachtet wird, dann muss die Abnahme der Substanz im Produkt mit in die Gleichung eingehen. Diese lässt sich durch eine exponentielle Funktion beschreiben. Das Computerprogramm ConsExpo 4.1 bietet dieses Modell für die Berechnung der oralen Exposition durch die Extraktion des

Stoffes aus dem Produkt in die Speichel an. Bei der vorliegenden Schätzung wurde das Modell in MS EXCEL nachformuliert.

$$D_{oral} = m_{Probe} \times w_f \times (1 - \exp(-\frac{R_m \times A}{m_{Probe} \times w_f} \times t)) / BW \quad \text{Gl. 10}$$

mit den folgenden Modellvariablen (beide Gleichungen)

Parameter	Erläuterung	Dimension	Wert	Referenz
D_{oral}	Dosis	$[\mu\text{g kg KG}^{-1} \text{d}^{-1}]$		
w_f	"Weight fraction" von DEHP bzw. DINP im Produkt	[%]	variabel	
R_m	Migrationsrate	$[\mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}]$	variabel	
m_{Probe}	Masse des Spielzeugs	[g]	10	
A	Kontaktfläche der Probe mit dem Mund	$[\text{cm}^2]$	10 (default)	CSTEE 1998
t	„Mouthing time“	[min]	3 h (default)	CSTEE 1998
BW	„Body weight“ der exponierten Person	[kg]	8 kg (default)	AUH, XProb

Es wird die *tägliche* Exposition durch das Mouthing betrachtet, wobei die gemessenen Phthalat-Gehalte und die Mouthing-Zeiten der eingangs beschriebenen Studien verwendet werden. Damit wird eine langfristige Abnahme des Phthalats im Produkt nicht berücksichtigt. Berechnungen zeigen, dass bei den betrachteten Produkttypen unter der getroffenen Annahme von Masse und Kontaktfläche die Dosen im Bereich des linearen Anstiegs der ConsExpo-Gleichung liegen und damit identische Ergebnisse mit der Gleichung 9 liefern¹².

Es ist festzuhalten, dass der experimentelle Ansatz der Gleichung 9 mit seinem einfachen mathematischen Zusammenhang dann zur Anwendung kommt, wenn ein Migrationsmesswert zum Produkt vorliegt und eine Aussage über die Exposition, die

¹² Die erste Ableitung beider Funktionen ist für $t=0$ identisch: $(R_m \cdot A)/BW$

durch das Mouthing dieser Produkte herrührt, geschätzt werden soll. Um die Ergebnisse dieser Gruppe von Produkten mit bekannter Migration auf die Gesamtstichprobe zu übertragen, wird ein Gewichtungsfaktor eingeführt. Dieser gibt den Anteil der Produkte in einem bestimmten Phthalat-Konzentrationsbereich zur Gesamtstichprobe an.

Die ConsExpo-Gleichung 10 bietet sich für Berechnungen an, bei denen mit Hilfe von Produkten mit bekannter Phthalat-Konzentration und Migration die Expositionsschätzung für die Gesamtstichprobe, d. h. inklusive der Produkte mit unvollständigen Datensatz, durchgeführt wird. Dies ist bei den probabilistischen Berechnungen der Fall.

Die Schätzung wurde auf der Grundlage der weiter oben charakterisierten Szenarien durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die Migrationsraten der BfR-Messungen (Band II) und der Literatur verwendet.

6.5.5 Modellparameter

In Kunststoffprodukten ist DEHP/DINP nicht chemisch gebunden, da nur sterische und elektrostatische Effekte die Beweglichkeit der Moleküle im PVC-Polymerverbund bestimmen. Daneben sind auch äußere Einflüsse wie z. B. die Temperatur entscheidend. Damit erhalten die Moleküle, im Gegensatz zu den kovalent gebundenen, eine Beweglichkeit innerhalb der Kunststoffmatrix und auf seiner Oberfläche.

Die Kräfte, die innerhalb der Kunststoffmatrix existieren, sind auch Faktoren, die bei der Freisetzung berücksichtigt werden müssen. Dabei handelt es sich um einen Prozess, bei dem die Chemikalie von einem Medium (Verbraucherprodukt) in ein anderes Medium (hier der Speichel) übergeht. Da es sich hierbei um einen Übergang aus dem Festkörpervolumen → an die Oberfläche → in ein flüssiges Medium handelt, sind die Vorgänge sehr komplex und oft nicht richtig verstanden. Neben der Temperatur bestimmen weitere äußere Parameter wie Licht und mechanische Beanspruchung den Prozess der Migration. Es gibt viele Ansätze diese zu untersuchen, indem komplexe Systeme in „einfache“ überführt werden.

Da das Wissen um diese Vorgänge teilweise nur sehr lückenhaft vorhanden ist, sind experimentelle Daten essentiell, um die Migration zu quantifizieren. Damit wird auch das Problem umgangen, jeden Kunststoff in seiner Zusammensetzung, Struktur (Homogenität, eventuelle Beschichtungen) und äußeren Gestalt zu erfassen.

Jedoch müssen auch für die experimentelle Ermittlung die äußeren Parameter wie Temperatur, Licht und mechanische Beanspruchung klar definiert sein. Gerade letzteres ist für das Mouthing schwer zu determinieren, weil sich menschliches Verhalten nicht in ein labortechnisches Raster pressen lässt.

Ergebnisse zur Freisetzung der Phthalate im Speichel beim Lutschen und Kauen auf verschiedenen PVC-haltigen Produkten (PVC-Folien, Spielzeug) durch menschliche Probanden wurden in den Veröffentlichungen von Könemann (1998) und Fiala et al. (2000) vorgestellt. Letztere stellen auch die Ergebnisse der Freisetzung durch Anwendung verschiedener Extraktionsmethoden den unter Realbedingungen erhaltenen Werten gegenüber. Die Untersuchungen zeigten, dass die Freisetzung von DEHP und DINP in Speichel sich nur schwer durch Labormethoden abbilden lässt. Demnach kann die mechanische Belastung eines Artikels zu einer erheblichen Steigerung der Migrationsrate führen. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, standardisierte Verfahren zu entwickeln, um Ergebnisse vergleichen zu können. Die für Migrationsmessungen etablierte Methode ist die von der TNO vorgeschlagene und von der CSTEE (2001b) evaluierte Head over Heels (HoH)-Methode (Band II), bei der die Probe eine definierte Zeit (z. B. 30 Minuten) mit einer bestimmten Drehzahl im Lösungsmittel um eine externe Achse rotiert. Auch mit dieser Methode kann die Freisetzung unter realen Bedingungen nicht exakt nachgebildet werden. Dies kann jedoch mit einem nachträglich eingeführten Faktor korrigiert werden.

6.5.6 Schätzung der Exposition

6.5.6.1 Aggregierte Szenarien zur Beschreibung des Mouthing-Verhaltens bei Kindern

Aus den bereits dargelegten Gründen wurden die Expositionsschätzungen für das Mouthing-Verhalten primär als aggregierte Szenarien durchgeführt. Mouthing-Zeiten und Produktgruppen wurden aus den eingangs beschriebenen Mouthing-Studien übernommen, d. h. es wird die Annahme getroffen, dass die Kinder die verschiedenen Spielzeuge mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in den Mund nehmen, um daran zu kauen oder zu lutschen.

Darüber hinaus wurden Untergruppen betrachtet, um dieses Vorgehen in Hinblick auf das Ergebnis der Expositionsschätzung zu überprüfen. Dabei wurden Auswahlkriterien wie Verfügbarkeit, Weichheit des Kunststoffes und tendierte Anwendung einer Spielzeuggruppe zugeordnet, die das Kriterium im besonderen Maße erfüllt:

Auswahlkriterium		Produktgruppe
Hohe Verfügbarkeit des Spielzeugs	⇒	Puppen/Figuren
Verwendung von weichen Kunststoffen, die auf einen hohen Gehalt schließen lassen	⇒	Wasserspielzeuge
Spielzeuge, die für das Mouthing vorgesehen sind	⇒	Beißringe/Nuckel

Puppen und Figuren sind ein Beispiel für hohe Verfügbarkeit, da sie in jedem Kinderzimmer anzutreffen sind. Da es sich dabei um eine sehr heterogene Gruppe handelt (Abbildung 25), werden sie als Gruppe Puppen und Figuren ebenfalls differenziert betrachtet.

Wasserspielzeuge bestehen in der Regel aus weichem Kunststoffmaterial. Damit kann man hier von einem hohen Gehalt an Weichmachern ausgehen. Sie sind daher auch häufig im Fokus von Untersuchungen. Nicht immer können sie eindeutig als Badespielzeug für das Plantschen in der Badewanne oder als aufblasbares Schwimmbadutensil zugeordnet werden. Wo dies möglich war, wurden getrennte Betrachtungen von Badespielzeugen und aufblasbaren Spielzeugen durchgeführt.

Nuckel und Beißringe sind Produkte, die für die bestimmungsgemäße Anwendung des „in den Mund nehmens“ entwickelt wurden. Die Mouthing-Zeiten für diese Objekte sind deutlich höher als für die übrigen Spielsachen. Daher wurden sie getrennt betrachtet.

Die Schätzungen wurden sowohl deterministisch als auch probabilistisch durchgeführt. Auf der Datenbasis der DEHP (DINP)-Gehalte in Verbraucherprodukten (insbesondere Spielzeug) wurden die Auswertungen der Migrationsraten angewendet, indem für drei Konzentrationsintervalle (0, 0-20 %, > 20 %) und für jede individuelle Produktgruppe eine Schätzung durchgeführt wurde. Im Ergebnis erhält man die Schätzung der Exposition für eine Vielzahl von Spielzeugprodukten, deren Ergebnis dann mit den Schätzungen der individuell gemessenen Proben verglichen werden kann.

6.5.6.2 Deterministische Expositionsschätzung

Die modellbasierte Schätzung der Exposition durch das Mouthing-Verhalten wurde unter Verwendung der im Kapitel 6.5.4 beschriebenen Modelle durchgeführt. Hierzu wurden alle Messungen herangezogen, bei denen sowohl Gehaltsangaben wie auch Migrationsmessungen für DEHP und DINP vorlagen. Für diese Schätzung wurden die mittleren Migrationsraten für die drei Konzentrationsintervalle verwendet.

Die Kategorien umfassen Spielzeuge, insbesondere Puppen/Figuren, Wasserspielzeuge und Beißringe/Rasseln sowie Textilien und Schuhe aus Kunststoff (z. B. Badelatschen, Flip-Flops). In folgender Reihenfolge wurde die Exposition durch das Mouthing mit diesen hierarchisch sortierten Produktgruppen geschätzt:

„Alle“ Produkte (n=386)

- Spielzeug (n=330)
 - Puppen/Figuren (n=103)
 - Puppen
 - Figuren
 - Wasserspielzeug (n=110)
 - Badespielzeug
 - aufblasbare Gegenstände
- Kleidung, Textilien & Fashionartikel
 - Schuhe (n=54)

Die Migrationsraten entsprechen den gemessenen Werten. Als Mouthing-Zeiten wurden mittlere Werte für die drei Oberkategorien entsprechend der Zusammenfassung der Studien von Juberg et al. (2001), Groot et al. (1998) und Smith & Norris (2003) in Tabelle 31 eingesetzt. Als Defaultwert für die Kontaktfläche wurde der nach CSTE angegebene Wert von 10 cm² verwendet. Das Körpergewicht wurde dem AUH-Bericht entnommen: 8 kg für die Kinder unter 18 Monate und 11 kg für die Kinder über 18 Monate. Die Ergebnisse der Schätzung wurden entsprechend der Anzahl des Vorkommens in den Konzentrationsgruppen der Gesamtstichprobe gewichtet.

In Tabelle 33 sind die Ergebnisse der Expositionsschätzung für die Messungen dargestellt, für die sowohl Gehalts- als auch Migrationsdaten vorlagen. Es handelt sich dabei um 386 Produkte, die bis auf die Kategorie Schuhe der Kategorie Spielzeug

zugeordnet werden können. Von diesen Kategorien gehören die Beißringe zu den Produkten, bei denen ein Mouthing beabsichtigt ist. Einige dieser Beißringe sind auch mit festen Inhaltsstoffen ausgerüstet, die bei Bewegungen ein rasselndes Geräusch erzeugen. Aus diesem Grunde wird diese Kategorie als Beißring/Rassel bezeichnet.

Die gesonderte Betrachtung von DEHP und DINP ergab, dass die Konzentrationsverteilungen für eine definierte Produktgruppe keine wesentlichen Unterschiede für beide Phthalate ergeben. Daher sind auch die Ergebnisse dieser Schätzungen vergleichbar. Sie liegen zwischen 0 und 2,92 für DEHP bzw. 2,84 µg/kg KG und Tag für DINP (Figuren) für Kinder unter 18 Monaten. Für die Kinder über 18 Monate ist die geschätzte Dosis durch die geringere Mouthing-Zeit erwartungsgemäß kleiner. Der höchste Wert wurde mit 0,53 µg/kg KG und Tag für DEHP (0,52 µg/kg KG und Tag für DINP) für die Kategorie der Figuren berechnet. Für Beißringe wurden auch drei ältere Werte mit berücksichtigt. In Produkten neueren Datums wurde allerdings kein DEHP oder DINP gefunden. Man kann daher davon ausgehen, dass diese Produktkategorie nicht zur Exposition führt (siehe auch Kapitel 6.6).

Im Sinne eines konservativen Schätzwertes können die Ergebnisse als mittlere Schätzer addiert werden, da Kinder neben Spielzeugen und Beißringen/Rasseln auch andere im Haushalt verfügbare Gegenstände in den Mund nehmen können. Daher wurde eine Kategorie „alle“ Produkte gebildet, bei der alle verfügbaren Gehaltsdaten von Gegenständen des täglichen Lebens (ohne Baumaterialien) zusammenfasst wurden (Tabelle 32). Es wird also die Summe für die durch die Mouthing-Kategorien definierten Gruppen „andere“ Objekte“, „Spielzeug für den bestimmungsgemäßen Mouthing-Gebrauch (Nuckel/Beißring) und „andere“ Spielzeuge gebildet. Die letzte Gruppe wird durch die Figuren repräsentiert, die den höchsten Beitrag der Spielzeuge zur Exposition liefern. Die Summation dieser Gruppen, die einer täglichen Mouthing-Zeit von 94 Minuten für die Kinder unter 18 Monate entspricht, liefert eine Aufnahme von 3,9 µg/kg KG und Tag DEHP und 4,2 µg/kg KG und Tag DINP. Die Verdoppelung dieser Mouthing-Zeit, die damit in etwa dem sehr konservativ angesetzten Wert der CSTEE von 3 Stunden entspricht, führt ebenfalls zu einer Verdopplung dieser Aufnahmewerte. Die gleiche Art der Summation für die älteren Kinder ergibt einen Wert von 1,1 µg/kg KG und Tag für DEHP und 1,4 µg/kg KG und Tag für DINP.

Prod.-Kat.	Intervall	Anz.	Konz.	Migration Rm	Mouthing-Zeit t		Dosis (Gl. 9)		Mittlere Dosis (gewichtet)								Gew.-faktoren	
	[%]		w [%]	[µg/(min cm ²)]	[min]		[µg/(kg KG d)]		DEHP				DINP				DEHP	DINP
		n	MW	MW	<18 Mo	>18 Mo	<18 Mo	>18 Mo	<18 Mo		>18 Mo		<18 Mo		>18 Mo			
„Alle“ Produkte	0	287	0	0,00	10	7	0,00	0,00	0,00	0,54	0,00	0,27	0,00	0,61	0,00	0,31	0,6	0,64
	>0-20	26	7,38	0,04	10	7	0,50	0,25	0,12		0,06		0,08		0,04		0,24	0,16
	>20	73	34,99	0,21	10	7	2,63	1,34	0,42		0,21		0,53		0,27		0,16	0,2
Spielzeug, alle	0	239	0	0,00	20	5	0,00	0,00	0,00	1,04	0,00	0,19	0,00	1,26	0,00	0,23	0,63	0,64
	>0-20	23	6,83	0,04	20	5	1,00	0,18	0,21		0,04		0,16		0,03		0,21	0,16
	>20	68	35,55	0,22	20	5	5,50	1,00	0,83		0,15		1,10		0,20		0,15	0,2
Puppe/Figur	0	55	0	0,00	20	5	0,00	0,00	0,00	1,02	0,00	0,19	0,00	1,39	0,00	0,25	0,7	0,68
	>0-20	15	7,03	0,03	20	5	0,75	0,14	0,11		0,02		0,09		0,02		0,15	0,12
	>20	33	34,56	0,26	20	5	6,50	1,18	0,91		0,17		1,30		0,24		0,14	0,2
Puppe	0	47	0	0,00	20	5	0,00	0,00	0,00	1,53	0,00	0,28	0,00	1,65	0,00	0,30	0,63	0,62
	>0-20	4	6,71	0,04	20	5	1,00	0,18	0,15		0,03		0,15		0,03		0,15	0,15
	>20	26	34,75	0,25	20	5	6,25	1,14	1,38		0,25		1,50		0,27		0,22	0,24
Figuren	0	8	0	0,00	20	5	0,00	0,00	0,00	2,92	0,00	0,53	0,00	2,84	0,00	0,52	0,21	0,22
	>0-20	11	6	0,02	20	5	0,50	0,09	0,22		0,04		0,22		0,04		0,43	0,43
	>20	7	33,89	0,30	20	5	7,50	1,36	2,70		0,49		2,63		0,48		0,36	0,35
Wasserspiel- zeug	0	92	0	0,00	20	5	0,00	0,00	0,00	2,46	0,00	0,45	0,00	2,11	0,00	0,38	0,44	0,52
	>0-20	2	15,54	0,16	20	5	4,00	0,73	1,36		0,25		1,16		0,21		0,34	0,29
	>20	16	33,77	0,20	20	5	5,00	0,91	1,10		0,20		0,95		0,17		0,22	0,19
Badespiel- zeug	0	54	0	0,00	20	5	0,00	0,00	0,00	1,77	0,00	0,32	0,00	1,75	0,00	0,32	0,62	0,72
	>0-20	2	15,5	0,16	20	5	4,00	0,73	1,32		0,24		0,40		0,07		0,33	0,1
	>20	6	32,22	0,30	20	5	7,50	1,36	0,45		0,08		1,35		0,25		0,06	0,18
Aufblasbares Spielzeug	0	38	0	0,00	20	5	0,00	0,00	0,00	1,31	0,00	0,24	0,00	0,75	0,00	0,14	0,22	0,31
	>0-20	0			20	5	0,00	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,43	0,49

Prod.-Kat.	Intervall [%]	Anz. n	Konz. w [%]	Migration Rm [µg/(min cm ²)]	Mouthing-Zeit t [min]		Dosis (Gl. 9) [µg/(kg KG d)]		Mittlere Dosis (gewichtet)								Gew.-faktoren	
									DEHP				DINP				DEHP	DINP
					<18 Mo	>18 Mo	<18 Mo	>18 Mo	<18 Mo	>18 Mo	<18 Mo	>18 Mo	<18 Mo	>18 Mo	<18 Mo	>18 Mo		
	>20	9	35,11	0,15	20	5	3,75	0,68	1,31		0,24		0,75		0,14		0,35	0,2
Beißringe, Rassel	0	86	0	0,00	64	62	0,00	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,93	0,93
	>0-20	0			64	62	0,00	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,03	0,03
	>20	3	31,67	0,13	64	62	10,40	7,33	0,42	0,42	0,29	0,29	0,73	0,73	0,51	0,51	0,04	0,07
Schuhe	0	48	0	0,00	10	7	0,00	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00		0,68	1
	>0-20	3	11,53	0,03	10	7	0,38	0,19	0,06		0,03		0,00		0,00		0,16	0
	>20	3	28,43	0,03	10	7	0,38	0,19	0,06	0,12	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0

Tabelle 33: Daten und Ergebnisse der deterministischen Schätzung der Exposition mit DEHP und DINP durch Mouthing bei Kindern

6.5.6.3 Probabilistische Expositionsschätzung

Insgesamt wurden über 1000 Produkte identifiziert, die im weitesten Sinne als kindernah eingestuft werden können. Auf dieser Basis wurde eine probabilistische Expositionsschätzung durchgeführt, die im Folgenden beschrieben wird. Es wurden folgende Gruppen von Produkten gebildet:

- Die erste Gruppe umfasst alle Produkte ($n = 255$), deren Gehalt unter 20 % liegt. Die Anpassung ergab folgende Verteilung:

$\text{RiskLognorm}(0,037717;0,079188);\text{RiskShift}(-0,0013117);\text{RiskTruncate}(0;))$

- Für die Produkte mit Konzentrationen über 20 % ($n = 197$) wurde die bimodale Verteilung in Rechnung gestellt und zwei Untergruppen gebildet, eine Gruppe mit Migrationsraten $< 10 \mu\text{g min}^{-1}\text{cm}^{-2}$, für die sich folgende Anpassung ergab:

$\text{RiskLoglogistic}(-0,0013399;0,040484;2,7571),$

und eine zweite Gruppe mit Migrationswerten $> 10 \mu\text{g min}^{-1}\text{cm}^{-2}$, für die folgende Verteilung angepasst wurde:

$\text{RiskNormal}(0,33709;0,11599)$

- Für die Produkte, in denen kein DEHP oder DINP ($n = 709$) gemessen wurde ($< \text{NWG}$), wurde ein Migrationswert von Null (LB-Konzept) verwendet (Kapitel 6.5.3.1).

Die Migrationsraten werden nach der im Kapitel 6.5.3.2 beschriebenen statistischen Analyse eingesetzt. Dabei werden alle Produkte in die drei Gruppen Produkte ohne Gehalt, Produkte bis 20 % Gehalt, und Produkte über 20 % Gehalt eingeteilt und trennt berechnet. Die Teilergebnisse Gruppen wurden entsprechend ihres Anteils zur Gesamtstichprobe gewichtet. Eine zusätzliche Wichtung von jeweils 1:1 wurde bei Produkten mit Gehalten $> 20 \%$ vorgenommen, indem bei 50 % der Werte hohe ($> 10 \mu\text{g min}^{-1}\text{cm}^{-2}$) und bei 50 % geringe Migrationsraten ($< 10 \mu\text{g min}^{-1}\text{cm}^{-2}$) eingesetzt wurden. Die Schätzungen unter Verwendung der Resultate der Regressionsanalyse ergaben vergleichbare Ergebnisse.

Die Mouthing-Zeiten wurden als Dreiecksverteilung definiert. Dabei wurden die von den in Tabelle 31 von den drei Autoren angegebenen Werte für die Mouthing-Zeiten für die

jeweiligen Alters- und Produktgruppen als Minimum und Maximum bzw. höchst wahrscheinlicher Wert (mittlere Zeit) herangezogen. Die Kontaktflächen wurden, wie bereits oben beschrieben, mit einem Defaultwert von 10 cm² angenommen. Die Körpergewichte wurden analog zum obigen Vorgehen nach AUH angenommen.

Das Ergebnis dieser Schätzung ist im Anhang für die oben charakterisierten Gruppen angegeben, jeweils für Kinder unter und über 18 Monate.

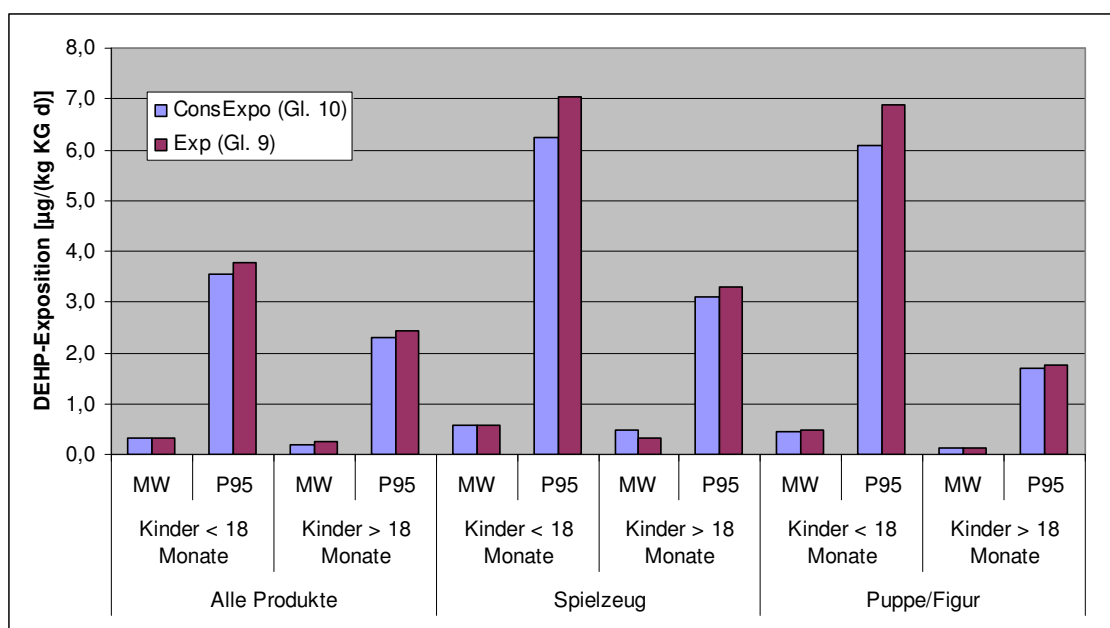


Abbildung 33: Vergleich der Schätzung der Exposition mit DEHP in [µg/kg KG und Tag] durch Mouthing-Verhalten von Kindern im Alter unter 18 und über 18 Monate nach Gleichung 9 (alleinige Verwendung der experimentell ermittelten Migrationdaten) und Gleichung 10 (ConsExpo), Mittelwerte und 95. Perzentilen

Ein Vergleich der Mittelwerte der Schätzungen ist in der Abbildung 33 dargestellt. Wie bereits im Vorhergehenden geschildert, kommt man mit beiden Modellen zu ähnlichen Ergebnissen. Die Aggregation der Exposition ergibt bei Kindern unter 18 Monaten für diese Schätzung einen Wert von 0,9 µg/kg KG und Tag für die Summe der Mittelwerte und von 10,8 µg/kg KG und Tag für die Summe der Mittelwerte der 95. Perzentilen, die hier hauptsächlich durch den oberen Rand der Migrationsdaten charakterisiert wird.

Das quantitative Ergebnis der probabilistischen Schätzung liegt für den mittleren Bereich deutlich niedriger als das der deterministischen Schätzung. Für die geringe mittlere Exposition trägt vor allem aber auch die große Zahl der nicht kontaminierten

Produkte bei. Allerdings zeigen die 95. Perzentilen der Schätzer der jeweiligen individuellen Kategorien auf, dass auch erheblich höhere Expositionen erreicht werden können. Während die Mittelwerte addiert werden können, sollten die 95. Perzentilen der 95. Perzentilen nicht aufsummiert werden, da sie das „extreme“ Mouthing-Verhalten mit einem einzigen Gegenstand über längere Zeit charakterisiert und demnach ein sehr seltenes Ereignis beschreibt.

Bei den Kindern über 18 Monate liegen die Werte zwischen 0,57 (MW) und 5,5 µg/kg KG und Tag (P95) für die Mittelwerte bzw. 1,3 µg/kg KG und Tag für den Mittelwert der aggregierten 95. Perzentilen. Da die Gehalte wie auch die Migrationsmessungen von DEHP und DINP in vergleichbarer Größenordnung liegen (Abbildung 31, Abbildung 32) können die Ergebnisse der DEHP Schätzung auf DINP übertragen werden.

6.5.7 Unsicherheitsanalyse

6.5.7.1 Szenarienunsicherheit

Unsicherheiten bezüglich des Expositionsszenarios entstehen durch die unterschiedliche Qualität der Produktbeschreibung. Dies führte zu Einschränkungen bei der Zuordnung der Produkte zu definierten Gruppen. Oft konnte ein Produkt nur einer Ober- (z.B. Wasserspielzeug) und nicht mehr in einer Untergruppe (Badespielzeug) zugeordnet werden. Die Anpassung und Zusammenführung verschiedener hierarchischer Kategorisierungssysteme zu einem System kann ebenfalls zu Unsicherheiten führen. Da aber die meisten Produkte gemäß dem ADV-Kodierungskatalog charakterisiert sind, wird diese als gering eingestuft. Allerdings gibt es fließende Übergänge zwischen den einzelnen Gruppen, wenn die Produkte Charakteristika zweier oder mehrerer Gruppen aufweisen.

Ein Großteil der Daten stammt aus der amtlichen Überwachung, also von bereits regulierten Produkten. Die Konzentrationsangaben bestimmen damit die Form der den Schätzungen zugrunde liegenden Verteilungen – so auch z.B. bei der Kategorie „alle“ Produkte. Ebenfalls wird die Disaggregation zu genauer charakterisierten Untergruppen durch die Spielzeuge dominiert.

Die Schätzungen fokussieren die deutsche Bevölkerung und speziell für das Mouthing die deutschen Kinder. Zur Schaffung einer breiten Datenbasis wurden sowohl für die Produkte als auch für die Beschreibung der Aktivitäten auf europäische Daten zurückgegriffen. Durch die Globalisierung im Spielzeugsektor – soweit bekannt wurden die meisten Produkte aus dem asiatischen Raum importiert – wird davon ausgegangen, dass eventuelle nationale Unterschiede sich nicht auf das Schätzergebnis auswirken und die Ergebnisse somit für die betrachtete Zielgruppe gültig sind.

6.5.7.2 Modellunsicherheit

Die hier verwendeten Modelle sind als Standardmodelle für die Schätzungen der direkten Exposition durch die orale Aufnahme eingeführt und akzeptiert. Sie verwenden die gemessene Migrationsrate, die Expositionsdauer aufgrund von Beobachtungsstudien und einen Defaultwert für die Kontaktfläche. Das deterministische Modell ergibt aufgrund der Nutzung mittlerer Annahmen einen mittleren Schätzer. Die Unsicherheiten wurden durch die Einführung von Konzentrationsintervallen und Wichtungsfaktoren minimiert. Das probabilistische Modell berücksichtigt auch die oberen Grenzbereiche der Verteilung. Unsicherheit ergibt sich durch die Berücksichtigung der bimodalen Verteilung der Migrationsraten bei hohen Konzentrationen, da das Verhältnis der Ausprägungen der beiden verwendeten Verteilungen nicht bekannt ist. Es wurde ein Anteil von jeweils 50 % angenommen. Insgesamt wird die Modellunsicherheit als gering eingestuft.

6.5.7.3 Parameterunsicherheit

Unsicherheiten bestehen hinsichtlich der aktuellen Verteilung der Phthalat-Gehalte auf dem Markt und über fehlende Informationen zur Langlebigkeit der Verbraucherprodukte. Das Greifen gesetzliche Bestimmungen hat dazu geführt, dass der Einsatz DEHP immer weiter zurückgedrängt wurde. Am deutlichsten lässt sich das bei den Beißringen und Nuckeln feststellen, bei denen aktuell keine Gehalte mehr festgestellt wurden. Die Tendenz der Unsicherheit bei hohen Schätzergebnissen wird daher auch als Ausdruck dieser Entwicklung gesehen, dass die hohen Expositionen eher durch ältere Produkte hervorgerufen werden oder durch Produkte, bei denen noch keine Regelung besteht.

Die meisten Daten stammen aus der Überwachung, d. h. es handelt sich um Messungen bereits regulierter Produkte wie Spielzeug. Wie bei den Nuckeln und Beißringen sind daher die meisten Produkte bezüglich DEHP und DINP negativ, so dass die Verteilung der Konzentration sich zu niedrigen Werten verschiebt. Ein gegenläufiger Effekt wird dadurch erzielt, dass in der Regel die Proben risikoorientiert gezogen werden, d. h. es werden bevorzugt Produkte aus weichen Kunststoffmaterialien, die auf einen hohen Gehalt an Weichmachern schließen lassen, beprobt.

Für die Expositionsschätzung ist die Migration der bestimmende Parameter. Hier ist die Datenbasis nicht befriedigend. Aufgrund der im Projekt durchgeführten Messungen der Migrationsraten hat sich die Unsicherheit jedoch für spezielle Produktgruppen deutlich reduzieren lassen. Für die Produkte, bei denen lediglich Gehaltsdaten vorliegen, wurden Migrationsdaten modelliert. Während die Messwerte zur Migration für die deterministische Schätzung auf die verschiedenen Produktgruppen differenziert angewendet wurden, wurden bei der probabilistischen Schätzung alle Migrationsmesswerte für den jeweiligen Gewichtskonzentrationsbereiche in einer Verteilung zusammengefasst. Dies kann im Ergebnis zu einer breiteren Verteilung führen, da auch hohe Migrationswerte von Produkten, die nicht reguliert sind, bei der Betrachtung, z. B. der Exposition durch Spielzeuge, berücksichtigt werden.

Die Frage nach Unsicherheiten hinsichtlich der Extrapolation der experimentellen Migrationsmessungen auf Realbedingungen ergibt sich daraus, inwieweit die Head over Heels-Methode diese Realität wiedergibt. Die Werte liegen aber eher niedriger als die realen, sodass für den Aspekt von einer Unterschätzung der Exposition auszugehen ist.

Die Mouthing-Zeiten beziehen sich im Wesentlichen auf drei Publikationen, in denen die Aufgliederung der Altersgruppen unterschiedlich charakterisiert ist. Aus diesem Grunde wurden nur zwei Altersgruppen betrachtet, und zwar Kinder unter 18 Monaten und Kinder zwischen 18 und 36 Monaten. Eine Ursache für Unsicherheit entsteht auch durch die Art und Weise, wie die natürliche Variabilität z.B. dieses Verhaltensmusters in der Schätzung berücksichtigt wird. Bei den deterministischen Berechnungen wurden nur mittlere Mouthing-Zeiten betrachtet; extreme Mouthing-Zeiten fanden nur bei der probabilistischen Schätzung Eingang. Die Unsicherheit der aus dem AUH-Bericht entnommenen Körpergewichte wird als gering eingeschätzt.

Die Verwendung von Defaults (REACH, CSTEE, EU-TGD Altstoffe) führt zu Überschätzungen, da Defaults in der Regel als konservative Schätzer konzipiert sind. Die Unsicherheitsanalyse berücksichtigt auch die Sensitivität der einzelnen Bewertungskriterien für das Schätzergebnis.

Quellen der Unsicherheit			Charakterisierung der Unsicherheit			Sensitivität des Parameters
			Ausprägung	Vertrauen in Wissensbasis	Subjektivität der Entscheidung	
Expositionsszenario	Stoff	DEHP	Eindeutig definierter Stoff			
	Quelle	Verbraucherartikel	Quasi Betrachtung von Standardprodukten	Anteil der DEHP enthaltenen Produkte aus BÜP, RAPEX	Entscheidung stützt sich vor allem auf BÜP-Daten	Anteil der DEHP-haltigen Produkte hat direkten Einfluss auf die Expositionswahrscheinlichkeit
	Exponierte Personengruppe	Kinder	Altersgruppen sind gut definiert	Definition der Altersgruppen stützt sich hauptsächlich auf Mouthing-Daten	Keine Bewertung, da keine eigene Charakterisierung der Altersgruppen	
	Menge an DEHP	Gehalte	Hinweise auf Vorkommen von DEHP	Aufgrund neuerer Messdaten wird eine Beziehung zwischen Gehalten und Migrationsraten angenommen, allerdings mit starken Einflussmöglichkeiten, z.B. durch die Produktart	Kaum Einfluss auf Exposition	Information über Expositionswahrscheinlichkeit,
		Migration	Schätzung stützt sich auf Migration		Expositionsschätzung stützt sich hauptsächlich auf Migrationsdaten	Information über Expositionshöhe
	Expositions-pfad	oral	Keine Unsicherheit	per definitionem	per definitionem	Kein Einfluss
Expositionsmodell	Charakterisierung der Produkte	Kontakt-szenario	Basiert auf Kontaktdaten	Nicht erforderlich, da Kontaktszenario definiert	Keine Bewertung	Es wird ein erheblicher Einfluss vermutet
	Konzept	Deterministisch	Fixe Kombination der Modellparameter	Nur mittlere Schätzer verwendet	Entscheidung für mittlere Schätzer	Mittlere Schätzer haben eher weniger Einfluss
		Probabilistisch	Freie Kombination aller Modellparameter	Probabilistisches Verfahren berücksichtigt die Randbereiche der Verteilung	Berücksichtigung auch der Extremschätzer aller Werte	Schätzung der Extreme der Exposition

Quellen der Unsicherheit			Charakterisierung der Unsicherheit			Sensitivität des Parameters
			Ausprägung	Vertrauen in Wissensbasis	Subjektivität der Entscheidung	
	Algorithmus	verwendete Formel	Geringe Unsicherheit	Formel ist experimentell abgesichert	Vom mechanistischen Standpunkt beste Wahl	Unter den genannten Bedingungen kein wesentlicher Einfluss der Modellwahl auf Gesamtergebnis
	Korrelationen	Körpergewicht vs. Alter	Keine Korrelation berücksichtigt	Datenbasis nicht ausreichend	Keine Bewertung	Korrelationen können Ergebnis verfälschen
Expositionsparameter	Körpergewicht		Altersentsprechende Gewichte MW mit STWD	Datenquelle AUH	Standardgewicht	Kein Einfluss
	Mouthingzeit		Aus drei Publikationen	Unterschiedliche Altersstratifizierung	Beste verfügbare Information	
	Gehalte		Große Zahl von Messungen	Aktuelle Situation unbekannt	Keine Verwendung	Eher kein Einfluss auf Schätzergebnis
	Migration		Eigene Messdaten	Datenbasis akzeptabel	Verwendung der vorhandenen Daten	Erheblicher Einfluss auf Ergebnis der Schätzung durch Mouthing
	Kontaktfläche	10 cm ²	Defaultwert	Defaultwert		Eher Überschätzung
Schätzergebnis	Tägliche Aufnahme von DEHP	Deterministisch	Entsprechend den Modellparametern	Schätzung der mittleren Exposition		
		Probabilistisch		Schätzung der mittleren Exposition, wie auch der Randbereiche der Verteilung		
	Unsicherheit	Deterministisch		Geringe Unsicherheit hinsichtlich des mittleren Schätzers		
		Probabilistisch		Eher geringer, wegen Schätzung des mittleren Trends, bei Berücksichtigung der Bandbreite der Parameter		
	Sensitivität	Deterministisch		Mouthing stellt eine wichtige Expositionsquelle für DEHP (und DINP) dar		
		Probabilistisch		Realistische Schätzung, mit mittlerem Trend und einer Bandbreite, die alle wesentlichen Produktgruppen berücksichtigt		

Tabelle 34: Übersicht über die qualitative Unsicherheitsanalyse der Expositionsschätzung von Kindern mit DEHP durch das Mouthing-Verhalten mit Verbraucherprodukten, insbesondere Spielzeug nach Spezifizierung (ocker: geringe; blau: mittlere; rot: hohe Unsicherheit)

6.6 Direkte orale Exposition bei bestimmungsgemäßem Gebrauch von Beißringen und Nuckeln

Für Spielzeuge und Babyartikel gilt ein generelles Verbot von DEHP und DINP in der Größenordnung von größer als 0,1 Masseprozent.

Im Rahmen dieses Projektes wurden Daten zu entsprechenden Produkten wie z. B. Nuckel und Beißringen aus der Literatur zusammengetragen und umfangreiche eigene Messungen durchgeführt. Tønning et al. (2008, 2009) untersuchten 2009 mehrere Kinderartikel, darunter Nuckel. Im Rahmen eines umfangreichen Surveys wurden 5 Nuckel für weitere analytische Messungen ausgewählt, da der eingesetzte Kunststoff aus Polycarbonat und nicht wie sonst häufig üblich aus Polypropylen bestand. In einem Nuckel konnte ein Gehalt von 0,3 % DEHP nachgewiesen werden. Die anschließende Migrationsuntersuchung zeigte jedoch keine nachweisbare Freisetzung von DEHP. Das kantonale Laboratorium in Basel (<http://www.kantonslabor-bs.ch>) führt ebenfalls regelmäßige Untersuchungen von Kinderspielzeugen, darunter auch Beißringen, durch. Die Proben zu den Beißringen waren negativ.

Die im BfR durchgeführten Messungen umfassten 86 Beißringe und Rasseln. Die Messungen der Gehalte von DEHP und DINP in den Produkten ergaben keine positiven Ergebnisse, d. h. in keinem der untersuchten Produkte konnte DEHP oder DINP nachgewiesen werden. In einem Produkt wurde der Weichmacher DINCH nachgewiesen. Auf der Basis dieser Messungen würde sich als Ergebnis „Null“ ergeben. Aus diesem Grund wird auch keine weitere Expositionsschätzung vorgenommen.

Es ist davon auszugehen, dass die Wahrscheinlichkeit einer Exposition von DEHP bzw. DINP durch Nuckel oder Beißringe minimal ist.

6.7 Direkte dermale Exposition durch div. Kunststoffprodukte

6.7.1 Expositionsszenario

Bei den Erwachsenen und Kindern wird die dermale Exposition unter anderem durch den anwendungsbedingten dermalen Kontakt mit Verbraucherprodukten wie z. B.

Kunststoffschuhen und -handschuhen, Handgriffen, Kunststoffhaushaltsgegenständen, Luftmatratzen, aufblasbarem Spielzeug, Schwimmhilfen usw. verursacht.

Das Produkt und der Anwendungszweck bestimmen dabei die exponierte Hautoberfläche und die Anwendungsdauer und -häufigkeit. Vielfältige Szenarien sind denkbar. Da hier nicht alle abgebildet werden können, werden exemplarisch die Expositionen für einige Produkte stellvertretend betrachtet. Es gibt viele Produkte, die in Kontakt mit der Hand- oder Fußoberfläche kommen – also einer eher geringen Körperoberfläche. Vergleichsweise wenige Produkte (z.B. Luftmatratzen) sind denkbar, die mit einer großen Hautoberfläche in Berührung kommen.

6.7.2 Expositionsmodelle und verwendete Expositionsparameter

Als Beispiel für ein Produkt mit Fußkontakt werden Ergebnisse zur Exposition mit Kunststoffschuhen z. B. in Form von Flip Flops, Plastiksandalen, Plastik-Clogs beschrieben. 2010 untersuchte die Dänische EPA 60 Schuhe auf verschiedene Phthalate, unter anderem auf DEHP (Tønning et al. 2010). Es wurden Konzentrations- und Migrationsmessungen durchgeführt. Auch in diesem Projekt wurden 21 Schuhe untersucht (Band II, Analytik). Zwei weitere Messergebnisse wurden im Rahmen der nationalen Überwachung von den Ländern übermittelt.

Die von der Dänischen EPA untersuchten Schuhe wurden in Abhängigkeit von der Schuhgröße drei Alterskategorien zugeordnet: das 2 Jahre alte Kind, das 6 bis 7 Jahre alte Kind und der Erwachsene. Verschiedene Teile der Schuhe z. B. Sohlen, Riemen wurden auf Phthalate geprüft. Insgesamt wurden an 103 Proben von 60 Schuhen Gehaltsmessungen durchgeführt. Der Bereich der ermittelten Konzentrationen erstreckte sich von „nicht nachweisbar“ (31/103) bis hin zu 46 %. Lediglich 13 der 60 Schuhe waren in allen geprüften Teilen frei von DEHP. Einige qualitativ durchgeführte Messungen zeigten auch Konzentrationen von DINP auf, DINP war aber nicht Gegenstand des dänischen Projektes.

An 19 positiv auf DEHP geprüften Schuhen führte die Dänische EPA Migrationsmessungen an 22 Proben durch. Außerdem wurde der Einfluss von Zeit, Extraktionsmethode (statisch, dynamisch) und Sonnenlotion auf eine einzelne Probe getestet. Jede Probe wurde zweimal vermessen. Die Proben wurden jeweils für 16 Stunden in

statischen Kontakt mit 20 ml künstlicher Schweißsimulanz bei 37 °C gebracht. Die Migrationsraten erstreckten sich von „nicht nachweisbar“ bis 21 mg/kg Probe. Für einzelne Proben zeigten die zwei Messungen einer Probe große Unterschiede im Ergebnis. Durch die dynamische Extraktion wurde eine um den Faktor 40, durch die Sonnenlotion eine um den Faktor 150 höhere Migration bei einer Einzelprobe bestimmt.

Bei den BfR-Messungen konnten in 16 von 21 Schuhen kein DEHP nachgewiesen werden. Die Migrationsmessungen wurden mittels der HoH-Methode durchgeführt (siehe Band II). Die Migrationsraten der fünf positiv in Schweißsimulanz gemessenen Schuhe liegen im Bereich von 0,6-6,0 $\mu\text{g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Mittelwert 2,6 $\mu\text{g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$). Eine Probe zu DINP war positiv (0,35 $\mu\text{g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$), DINCH konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden.

Die von den Ländern beprobten Schuhe waren bezüglich DEHP positiv und negativ gegenüber DINP.

Zum direkten Vergleich der im BfR erhobenen Daten mit denen der Dänischen EPA wurden die Migrationen auf eine einheitliche physikalische Einheit in [$\mu\text{g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$] umgerechnet – d. h. die dänischen Werte wurden mit der Probenmasse multipliziert und durch die Probenoberfläche und die 16-stündige Kontaktzeit mit der Schweißsimulanz dividiert. Es zeigte sich, dass die Größenordnung der verschiedenen gemessenen Migrationen stark voneinander abweichen. Dafür ist vermutlich die unterschiedliche analytische Methodik verantwortlich. Die statisch von den Dänen ermittelten Migrationsraten liegen teilweise um einen Faktor 100 niedriger. Für die weiteren Berechnungen wurden daher die BfR-Daten verwendet.

Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Gleichung 11.

$$D_{\text{derm}} = \frac{A_{\text{Skin}} \times R_m \times t \times P_{\text{derm}}}{BW}$$

Gl. 11

Parameter	Erläuterung	Dimension	Wert	Referenz
D_{derm}	Dermale Dosis	$[\mu\text{g kg KG}^{-1} \text{ d}^{-1}]$		
P_{derm}	Penetration der Haut	[%]	5 %	Schümann & Zenie 2008
R_m	Migrationsrate	$[\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}]$	variabel	BfR-Messungen
A_{Skin}	Effektive Hautkontaktfläche	$[\text{cm}^2]$	variabel	US EPA Fact sheets
t	Kontaktzeit	[h]	variabel	Annahmen
BW	„Body weight“ der exponierten Person	[kg]	60 kg (Erw.) 22 kg (6/7-Kind)	AUH, XProb

6.7.3 Schätzung der Exposition

6.7.3.1 Deterministische Expositionsschätzung

Die Hautoberfläche der Füße beträgt bei einer Frau ca. 1000 cm² und bei einem Mann 1120 cm² (ECHA 2010b). Unter der Annahme, dass nur die Hälfte der Fußoberfläche mit dem Schuh, z. B. über die Sohle, in Hautkontakt steht, kann von einer effektiven Kontaktfläche von 500 cm² ausgegangen werden. Wird eine tägliche Nutzungsdauer von 2 Stunden ohne Socken, Lotion etc. angenommen, dann ergibt sich nach Gleichung 11 unter der Berücksichtigung einer mittleren Migration von 2,6 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und einer Hautpenetration von 5 % für einen 60 kg schweren Erwachsenen eine DEHP-Aufnahme von 2,2 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag. Als höchste Migration wurde ein Wert von 6,0 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gemessen. Die damit ermittelte mittlere Aufnahme liegt bei 5 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag. Bei einer Tragezeit von 10 Stunden erhöht sich die Aufnahme auf 11 für die mittlere und auf 30 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag für die hohe Migration. Die tägliche Tragzeit ist variabel und vermutlich witterungsabhängig, so dass eine tägliche Nutzungsdauer für das ganze Jahr hindurch nicht anzunehmen ist.

Kinder haben im Vergleich zum Körpergewicht eine nur wenig kleinere Hautoberfläche. So hat ein 6-7 Jahre altes Kind mit einem Körpergewicht von 22 kg (AUH 1995) eine Gesamtoberfläche von ca. 8550 cm², wobei für die Füße von 6,9 % der Gesamtoberfläche auszugehen ist (US-EPA 1997). Das entspricht einer Fläche von 590 cm². Bei

alleiniger Berücksichtigung der Fußsohlen ergibt sich eine effektive Hautkontaktfläche von 295 cm². Mit der Beibehaltung obiger Parameter beträgt die mittlere Aufnahme 3,5 µg/kg KG und Tag. Mit der maximal gemessenen Migrationsrate von 6,0 µg cm⁻² h⁻¹ berechnet sich die Aufnahme zu 8 µg pro kg KG und Tag. Eine stärker konservative Schätzung für eine 10-stündige Nutzungsdauer liefert einen Wert von 18 für die mittlere und 40 µg/kg KG und Tag für die hohe Migration.

Auch wenn diese Werte sehr hoch sind, muss ebenfalls berücksichtigt werden, dass lediglich in 4 von 21 Schuhen das BfR DEHP nachweisen konnte. Der Maximalwert wurde dabei in einer älteren Probe von 2007 gemessen und gehört zu jenen Produkten, die von den Landesuntersuchungsämtern zur Verfügung gestellt wurden, um mit Hilfe DEHP-haltiger Produkte den Datenbestand an Migrationswerten zu verbessern. Das DEHP wurde zum Teil nur in den Laschen der Badeschuhe gefunden, was die zu berücksichtigende Kontaktfläche deutlich reduziert. Allerdings konnte eine Tendenz, dass das DEHP nur für einen bestimmten Schuhteil Verwendung findet, weder aus den dänischen noch aus den Projektdaten abgeleitet werden. Bei den hohen Aufnahmewerten wird daher von sehr seltenen Einzelereignissen ausgegangen.

Als Beispiel für ein Produkt mit großer Kontaktmöglichkeit zur Haut ist die Luftmatratze zu nennen. In Anlehnung an eine Betrachtung der dermalen Exposition durch Badematratzen von Schümann & Zenie (2008) kann der Kontakt eines großen Teiles der unbedeckten Haut zur dermalen Exposition führen. In diesen Fällen hängt die Höhe der Exposition davon ab, wie groß die Hautfläche ist, die im Kontakt mit einem Produkt ist. Es kann außerdem angenommen werden, dass Badematratzen hauptsächlich bei gutem Wetter mit Sonnenschein im Außenbereich verwendet werden. Unter diesen Bedingungen kann sich die Außenfläche einer Matratze bis zu 50 °C erwärmen und entsprechende Weichmacher, z. B. DEHP freisetzen. Die Migration ist abhängig vom Material, seiner Zusammensetzung und vom Design. Zum Beispiel sollte bei einem Textilüberzug die freigesetzte Menge geringer sein als ohne Bezug.

Gesundheitliche Risiken durch Exposition mit DEHP aufgrund der Nutzung von Luftmatratzen variieren saisonal bedingt über das Jahr. Für die Schätzung einer maximalen Dosis mit DEHP kann angenommen werden, dass bei einem einjährigen Kind (Körpergewicht 8 kg) eine Körperoberfläche in Kontakt mit der Matratze von 1000 cm² zu berücksichtigen ist. Bei einem fünfjährigen Kind (16 kg) beträgt diese

Fläche 1500 cm². Die Größe der Hautfläche in Kontakt mit der Matratze hängt von der Art und vom Umfang der Bekleidung (unbekleidet, Badehose, Hemd usw.) ab. Dabei beträgt die Gesamtoberfläche eines 1 Jahr alten Kindes weniger als 6.000 cm² und die eines 5 Jahre alten Kindes ca. 7.900 cm². Die Oberfläche eines erwachsenen Menschen beträgt ca. 19.400 cm² (US-EPA 1997).

Das von Schümann & Zenie (2008) berechnete Expositionsszenario basiert auf einer Migrationsrate von 6,6 µg cm⁻² h⁻¹ und einer Nutzungsdauer von zwei Stunden. Die freigesetzte und durch die Haut aufgenommene Menge wird wieder mit 5 % angenommen. Die effektive Kontaktfläche der Haut beträgt ca. 1/5 der gesamten Oberfläche eines Kindes im entsprechenden Alter. Unter Verwendung obiger Gleichung 12 ergibt sich eine dermale Aufnahme von 82 µg/kg KG und Tag für ein einjähriges Kind mit 8 kg Körpergewicht und 1000 cm² exponierter Hautoberfläche und 62 µg/kg KG und Tag für ein fünfjähriges Kind mit 16 kg Körpergewicht und 1500 cm² exponierter Hautoberfläche. Der 60 kg schwere Erwachsene mit einer Hautkontaktfläche von ca. 5000 cm² (Rumpf und Teile der Arme und Beine) würde immerhin noch mit 56 µg/kg KG und Tag belastet sein.

Auch die Nutzungsdauer von Plastikschuhen ist saisonal verschieden. Mit einer Tragezeit von zwei Stunden liegt man vermutlich im mittleren bis oberen Bereich der bevölkerungsbezogenen Verteilung. Unter bestimmten Voraussetzungen lässt sich dieses Szenario stellvertretend für den Hautkontakt mit anderen phthalathaltigen Gegenständen heranziehen. Diese wären durch Produkte mit vergleichbarer Migration, Nutzungsdauer und exponierter Hautoberfläche denkbar. Darunter fallen z. B. Plastikhandschuhe für Arbeiten im Haushalt, Handgriffe von Fahrrädern, Werkzeugen u. ä. aufblasbare Schwimmhilfen. Zu diesen Produkten liegen nur wenige Gehaltsangaben und keine Migrationsraten vor. Jedoch ist anzunehmen, dass die Wahrscheinlichkeit in einem Haushalt ein solches DEHP-haltiges Produkt vorzufinden, gegeben ist. So ist eine kontinuierliche dermale Aufnahme auch über das ganze Jahr anzunehmen.

6.7.3.2 Probabilistische Expositionsschätzung

Für die probabilistische Schätzung wurde das gleiche Verfahren wie für das Mouthing mit denselben abgeleiteten Verteilungen für das Migrationsverhalten eingesetzt. Als Modellgleichung für die dermale Exposition wurde Gleichung 11 herangezogen. Hierbei

wird ein „sentinel scenario“ (van Engelen et al. 2007) definiert, das sich aus vielen verschiedenen Anwendungen zusammensetzt. Die Plastikschuhe werden als das Stellvertreterprodukt für die dermale Exposition mit Verbraucherprodukten angesehen. Die Bandbreite wird dabei durch Dreiecksverteilungen dargestellt. Außerdem wichtet das Vorgehen die unterschiedlichen Gehalte mit entsprechend abgeleiteten Migrationsraten durch die Berücksichtigung der Häufigkeiten der definierten Produktgruppen. Es wurden drei Personengruppen betrachtet: Mädchen im Alter von 6 und 12 Jahren sowie erwachsene Frauen. Die Kontaktdauer wurde einheitlich mit 30 (min.), 120 (Modalwert) und 500 (max.) Minuten angenommen. Die Kontaktfläche orientiert sich an den Angaben zur Fußfläche der betreffenden Personengruppen (US-EPA 2002). Tabelle 35 enthält die Angaben für Fläche und Zeitdauer, die als trianguläre Verteilungen definiert wurden, sowie das Körpergewicht. Für die Erwachsenen wurde das aktuelle Körpergewicht aus der NVS II für die gesamte deutsche Bevölkerung (MRI 2008) und für die Kinder im Alter von 6 Jahren die Angabe aus dem AUH-Bericht (1995) gewählt. Die Ergebnisse werden als arithmetischer Mittelwert, 95. Perzentil des Mittelwertes (nach 100 x 500 Iterationen) und als 95. Perzentil angegeben. Die Mediane liegen ausnahmslos bei Null, da die Zahl der Produkte ohne Gehalt deutlich über 50 % der Gesamtzahl der einbezogenen Produkte liegt.

	Exponierte Hautfläche [cm²]	Körpergewicht [kg]	Ergebnis [µg/(kg KG d)] MW (MWP95); P95
Kinder (6 J., Mädchen)	RiskTriang(50;300;600)	RiskLognorm(21,5;3,2) (AUH, RefXP)	4,6 (10,3); 38
Jugendliche (12 J., Mädchen)	RiskTriang(50;435;870)	RiskLognorm(42,5;9,02) (AUH, RefXP)	3,4 (9,2); 28
Erwachsene (Frauen)	RiskTriang(100;500;1000)	RiskLognorm(69;9;14,3) (NVS II)	2,4 (6,7); 20,1

Tabelle 35: Parameter der probabilistischen Schätzung der dermalen Exposition

Wie in Kapitel 6.5.6.3 wurden alle im Rahmen dieses Projektes identifizierten Verbraucherprodukte (n = 1161) in die Rechnung einbezogen. Als Ergebnis ergibt sich für den Mittelwert der dermalen Exposition ein Wert von 2,4 für Erwachsene, 3,4 für 12-jährige und 4,6 µg/kg KG und Tag für 6-jährige Mädchen. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den deterministischen Schätzungen überein. Das Ergebnis des 95. Perzentils dieser Schätzung kann als Ausdruck einer intensiven Nutzung der

Produkte (z. B. Flip-Flops) gesehen werden, bei der ein Träger dasselbe Produkt über längere Zeit benutzt. Die Schätzungen zeigen, dass bei starker Nutzung und unter insgesamt ungünstigen Bedingungen (lange Tragezeiten pro Tag, hoher Gehalt, geringes Körpergewicht) hohe Expositionswerte zustande kommen. Das 95. Perzentil der Exposition ergab im Mittel bei Erwachsenen 20, bei 12-jährigen Mädchen 28, bei 6-jährigen Mädchen 38 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag.

6.7.4 Unsicherheitsanalyse

6.7.4.1 Szenarienunsicherheit

Unsicherheiten bezüglich des Expositionsszenarios für den dermalen Kontakt mit Kunststoffen, bestehen darin, dass ein Produkt stellvertretend für verschiedene andere Verbraucherprodukte verwendet wird. Dabei ist unklar, ob das stellvertretende Produkt – nämlich die Kunststoffschuhe – in geeigneter Weise alle anderen denkbaren Produkte abbildet. Unsicherheiten bestehen hinsichtlich der aktuellen Verteilung der Gehalte der auf dem Markt befindlichen Produkten und ihrer tatsächlichen Nutzung.

Das Szenario basiert auf Migrationsmessungen. Aufgrund der im Projekt durchgeführten Messungen hat sich die Unsicherheit in Hinblick auf die Datenbasis reduzieren lassen. Die bimodale Verteilung der Migrationsraten bei hohen Gehalten zeigt den Einfluss weiterer Parameter auf die Migration, die durch die Materialeigenschaften des Kunststoffes bedingt werden. Auswirkungen dieser Effekte können allerdings nicht quantifiziert werden.

6.7.4.2 Modellunsicherheit

Die hier verwendeten Modelle sind als Standardmodelle für die direkte dermale Exposition eingeführt und akzeptiert. Sie verwenden die gemessene Migrationsrate, die Expositionsdauer aufgrund von Annahmen und die Kontaktflächen basierend auf den Angaben zu den Körperoberflächen aus dem Handbuch der US EPA. Das deterministische Modell ergibt aufgrund der Nutzung mittlerer und maximaler Annahmen und Messwerte mittlere und maximale Schätzer, das probabilistische Modell berücksichtigt die gesamte Bandbreite. Unsicherheit ergibt sich durch die Berücksichtigung der bimodalen Verteilung der Migrationsraten bei hohen Konzentrationen, da das

Verhältnis der Ausprägungen der beiden verwendeten Verteilungen nicht bekannt ist. Es wurde ein Anteil von jeweils 50 % angenommen. Insgesamt wird die Modellunsicherheit als gering eingestuft.

6.7.4.3 Parameterunsicherheit

Die hier betrachteten Kunststoffprodukte sind nicht als repräsentativ anzusehen, da sie nicht die Vielfalt der Kunststoffprodukte widerspiegelt. Die Messdaten wurden verschiedenen Informationsquellen entnommen, die in erster Linie die bereits regulierten Spielzeuge und Kinderartikel beschreiben. Sie werden stellvertretend für die Nutzung von PVC-haltigen Gegenständen verwendet. Dabei wird eine sehr große Spannbreite der Gehalte (0 bis ~50%) eingesetzt, wobei der Anteil unbelasteter als auch belasteter Produkte einbezogen wird. Die bei der Schätzung zugrunde gelegten Kontaktzeiten basieren nicht auf wissenschaftlichen Untersuchungen, sondern beruhen auf Annahmen, was ebenfalls zu Unsicherheiten führt. Als Kontaktzeit wurden für Kinder und Erwachsene die gleichen Werte eingesetzt. Für die Kontaktfläche wurden die Fußgrößen und -flächen für die kleinen Kontaktflächen herangezogen. Für die probabilistische Schätzung wurde der Modalwert für die Kontaktfläche auf den bei der deterministischen Berechnung verwendeten Wert und der Maximalwert auf den doppelten Modalwert gesetzt. Der dermale Kontakt mit Schuhen wird stellvertretend auch für den Handkontakt mit anderen Kunststoffprodukten geschätzt. Die Hautpenetration von 5 % wurde in den Schätzungen berücksichtigt.

Es gibt keine standardisierte Messmethode, um die Migration von Phthalaten beim Tragen von Schuhen zu erheben. Die hier verwendeten Messergebnisse wurden mit der HoH-Methode ermittelt. Diese ist entwickelt worden, um die Freisetzung beim Kauen von phthalathaltigen Produkten durch Labormessungen abzubilden. Statische Messungen liefern Ergebnisse, die weit unter den so erhobenen Werten liegen. Da anzunehmen ist, dass beim Tragen von Schuhen eine mechanische Beanspruchung vorliegt, die aber nicht vergleichbar mit der des Kauens ist, kann hierdurch die Exposition überschätzt werden. Auf der anderen Seite wurden in der Verteilung der Produkte ebenfalls regulierte berücksichtigt, was sich wiederum in einer Unterschätzung der Exposition niederschlägt. Insgesamt resultiert daraus eine hohe Unsicherheit.

6.8 Direkte dermale Exposition durch Tragen von Textilien

6.8.1 Expositionsszenario

Für die Schätzung der dermalen Exposition mit DEHP durch das Tragen von Textilien wurden Daten aus einer Publikation von Pfordt & Bruns-Weller (1999) nach den Vorschriften des REACH-Leitfadens der European Chemicals Agency (ECHA 2010b) und nach dem Leitfaden des European Council for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC TRA 2004) herangezogen. Die für diese Schätzung verwendeten Modellparameter sind im Anhang dargestellt. Die in früheren Berichten (Wormuth 2006a) vorgeschlagenen Migrationsraten wurden nicht verwendet, da aus den oben dargestellten Ergebnissen keine neuen Erkenntnisse für den Bezug zwischen Konzentration und Migrationsraten gewonnen werden konnten. Es wurde dabei auf eher einfache Modelle zurückgegriffen, die alle Konservativität für sich beanspruchen.

6.8.2 Expositionsmodelle und verwendete Expositionsparameter

Folgende Modellalgorithmen mit den eingesetzten Modellparametern wurden zur Schätzung der dermalen Exposition verwendet:

1. ECETOC TRA (2004)

$$E_{\text{derm}} = \frac{PI * CA * FQ * TL * CP * PT / 100 * CF * PA / 100}{BW} \quad \text{Gl. 12}$$

mit

Parameter	Erläuterung	Dimension	Wert
E_{derm}	Dermale Exposition	$[\mu\text{g kg}^{-1} \text{ d}^{-1}]$	
PI	Product Ingredient fraction in product		Anteil des Stoffes im Textil
CA	Skin contact area	$[\text{cm}^2]$	Körperfläche im Kontakt mit dem Produkt
FQ	Frequency of Use	$[\text{d}^{-1}]$	Default: 1-mal pro Tag
TL	Thickness of layer in contact	$[\text{cm}]$	Default: 0,01: Zubereitungen,

	with skin		Default: 0,001: Erzeugnisse
<i>CP</i>	Concentration of product	[g g ⁻¹]	Default: 1
<i>PT</i>	Percent transferred to skin		Default: 100 %
<i>CF</i>	Conversion factor		Default: 1000 (Umrechnung g in mg)
<i>PA</i>	Percent absorbed into body	[%]	Default: 100 %
<i>BW</i>	Body weight	[kg]	Default: 60 kg

2. BfR-Modell nach Krätke & Platzek (2004)

Der Arbeitskreis „Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbmitteln“ der Arbeitsgruppe „Textilien“ des BfR hat folgendes Modell für die Schätzung der Exposition mit Stoffen in Textilien entwickelt

$$EF_{mi} = \frac{G}{100} * TG * EH * MA * KF * \frac{PF}{KG} \quad \text{Gl. 13}$$

Parameter	Erläuterung	Dimension	Wert
<i>EF</i>	Mittlere interne Exposition	[µg kg ⁻¹ d ⁻¹]	
<i>G</i>	Stoffgehalt %		Anteil des Stoffgehaltes im Textil
<i>TG</i>	Textilgewicht	[µg/m ²]	Default: 10 ⁸ µg/m ²
<i>EH</i>	Exponierte Hautfläche	[m ²]	Default: 1 m ²
<i>MA</i>	Migrationsanteil		Default: 0,005
<i>KF</i>	Korrekturfaktor für Tragegewohnheiten		Default: 0,1
<i>PF</i>	Penetrationsfaktor		Default: 0,01
<i>KG</i>	Körpergewicht		

3. Modell nach ECHA (2010b)

$$D_{der} = \frac{SD_{prod} * F_{Cprod} * F_{Cmigr} * F_{contact} * T_{contact} * A_{skin} * n}{BW} \quad \text{Gl. 14}$$

mit

Parameter	Erläuterung	Dimension
Q_{prod}	Menge des verwendeten Produktes	[g]
$F_{C_{prod}}$	Gewichtsfraction des Stoffes im Produkt	[g * g ⁻¹]
$F_{C_{migr}}$	Anteil (Fraktion) des migrierenden Stoffes (Default: 1)	[g*g ⁻¹ *d ⁻¹]
$F_{contact}$	Anteil der Haut-Kontaktfläche (Default = 1)	[cm ² *cm ⁻²]
$T_{contact}$	Kontaktzeit zwischen Produkt und Haut	[d]
SD_{prod}	Dichte pro Fläche	[mg*cm ⁻²]
A_{skin}	Kontaktfläche	[cm ²]
C_{der}	Dermale Konzentration des Stoffes	[mg*cm ⁻³]
BW	Körpergewicht	[kg KG]
n	Zahl der Kontakte pro Tag	[d ⁻¹]
D_{der}	Dermale Dosis	[mg * kg ⁻¹ * d ⁻¹]

6.8.3 Schätzung der Exposition

Auf der Basis derselben Grunddaten liefern alle Modelle ähnliche Werte (Tabelle 36). Das ECETOC TRA (2004) geht von einem hypothetischen Volumen an der Oberfläche des Produktes aus, das durch die Kontaktfläche mit einer Tiefe von 0,001 cm charakterisiert wird. Daraus ergibt sich eine Menge, die zu 100 % freigesetzt wird. Dieses Modell führt zu einer mittleren dermalen Expositionsdosis von 0,26 bis 0,32 µg/kg KG und Tag.

Im BfR-Modell wird ein Defaultwert für das Gewicht des Teiles mit 10⁸ µg/m² Textil eingesetzt. Daraus wird mit Hilfe verschiedener konstant gehaltener Werte für Kontaktfläche, Migration, Gebrauchsverhalten und Penetration eine Dosis errechnet, die im mittleren Bereich zwischen 0,24 und 0,28 µg/kg KG und Tag liegt. Im ECHA-Modell wird nach dem durch die ETAD (1983) vorgeschlagenen Verfahren ein „Dermal Load“ errechnet, also eine Mengenangabe pro Fläche, die dann auf eine dermale Dosis umgerechnet wird. Alle drei Modelle sind mit hohen Unsicherheiten behaftet.

Die Feststellung der dermalen Exposition muss eher so lauten, dass bei konservativem Ansatz die Dosis bei etwa 0,3 µg/kg KG und Tag liegt, wenn DEHP-haltige Kleidungsstücke getragen werden. Wormuth (2006a, 2006b) setzt in seinem Modell der dermalen Exposition ein Textilgewicht von 0,25 kg/m² ein. Die Verwendung dieses

Wertes würde zu einer dermalen Dosis von ca. 0,4 bis 0,7 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag führen und ist somit vergleichbar mit den hier vorgestellten Berechnungen.

	Modell BfR (Krätke & Platzek)	Modell ECHA 2010b	Modell ECETOC TRA 2004
	[$\mu\text{g/kg KG d}$]		
5. Perzentil	0,0682	0,0247	0,025
Median	0,2417	0,2640	0,251
Arithm. Mittelwert	0,2814	0,323	0,312
95. Perzentil	0,6204	0,719	0,719

Tabelle 36: Ergebnisse der deterministischen Schätzung der Aufnahme von DEHP durch das Tragen von Textilien, dargestellt an drei Expositionsmodellen

Die im Kapitel 6.5.6.2 und 6.5.6.3 verwendete Methodik der Verwendung von Migrationsraten von Kunststoffprodukten auf Textilien ist nicht möglich. Mit Gehalten im $\mu\text{g/g}$ -Bereich betragen die Gehalte etwa 10^6 -mal weniger DEHP im Textil als in Kunststoffen. Dadurch steht nur eine begrenzte minimale Menge für die Migration und nur für kurze Zeit zur Verfügung.

Für Kinder wird auf eine weitere Analyse verzichtet. Die Modelle und Modellparameter sind identisch, es ändern sich die Kontaktflächen und die Körpergewichte. Bei 2- bis 3-Jährigen dürften die Schätzergebnisse aufgrund der geringeren Körpergewichte von ca. 14 kg bei etwas geringeren Kontaktflächen (ca. 6.000 cm^2 Gesamtoberfläche) um etwa ein Drittel höher liegen als bei Erwachsenen.

6.8.4 Unsicherheitsanalyse

Die Schätzung der Exposition durch das Tragen von Textilien basiert auf konservativen Modellen, die zu regulativen Zwecken entwickelt wurden. Für Schätzungen auf einer deutlich realistischeren Basis müssten belastbare Angaben zur Migration vorliegen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie auch die bereits geführte Betrachtung der Beziehung zwischen Migration und Gehalten zeigt. Aus diesem Grunde muss von einer Überschätzung der dermalen Exposition ausgegangen werden. Die Sensitivität der Modelle wird dabei stark vom Ansatz des Textilgewichtes (BfR-Modell) wie auch durch die Wahl der Schichtdicken (ECETOC TRA 2004) bestimmt. Für die Hautpenetration

wurde ein Wert von 100 % angenommen. Es kann nicht festgestellt werden, inwieweit diese Schätzung der realistischen dermalen Exposition nahe kommt. Alle drei Modelle kommen aber zu vergleichbaren Ergebnissen, was Sicherheit über den konservativen Schätzer liefert. Darüber hinaus wirft die insgesamt geringe Zahl von Nachweisen von DEHP in Textilien die Frage auf, wie hoch die Zahl der tatsächlich exponierten Personen ist. Es sind insgesamt nur 22 Proben in die Bewertung eingegangen. Hinsichtlich der Höhe der Exposition im Falle eines Kontaktes kann diese kleine Zahl ausreichend sein, hinsichtlich der Wahrscheinlichkeit der Exposition ist diese Zahl aber völlig unzureichend. Es ist nur eine Aussage über die Höhe der Exposition möglich, nicht aber über das Eintreffen dieses Ereignisses.

Die Auflistung der Unsicherheiten in Tabelle 37 fokussiert deutlich den Einfluss der Wahl der Defaultwerte. Änderungen führen zu deutlichen Änderungen des Schätzergebnisses und zeigen so die hohe Sensitivität dieser Parameter auf. Als weiterer wichtiger Punkt für Unsicherheitsüberlegungen muss die Frage nach der Analytik gestellt werden. Die Nachweisgrenze bei der Studie der Dänischen EPA liegt bei $0,7 \mu\text{g/kg}$. Setzt man diesen Wert in die Modellgleichungen ein, so erhält man Schätzwerte zwischen 0,07 (ECETOC TRA 2004) und $0,7 \mu\text{g/kg KG und Tag}$.

Quellen der Unsicherheit			Charakterisierung der Unsicherheit			Sensitivität des Parameters
			Ausprägung	Vertrauen in Wissensbasis	Subjektivität der Entscheidung	
Expositionsszenario	Stoff	DEHP	eindeutig definierter Stoff			
	Quelle	Textilien mit Körperkontakt	Quasi-Betrachtung von Standardprodukten	2 Publikationen mit geringer Probenzahl	Nutzung der vorhandenen Daten	Anteil der DEHP-haltigen Produkte hat direkten Einfluss auf die Expositionswahrscheinlichkeit
	Exponierte Personen-gruppe	altersabhängiges Körpergewicht	Verwendung von Standard-Defaultwerten	Defaultwerte	keine Bewertung, da keine eigene Charakterisierung der Altersgruppen	
	Menge an DEHP	Gehalte	Messwerte	Aus wissenschaftlichen Erhebungen	Kaum Einfluss auf Exposition	Starker Einfluss der Schichtdicken und daraus mit Kontaktflächen ermittelten Textilgewichte
		Migration	Migration wird ausgedrückt durch hypothetisches Textilgewicht bzw. Schichtdicke	Defaultwerte stellen Kompromiss von Expertenwissen dar: BfR-Kommission, ECHA-Expertengruppe	konservative Defaults	
	Expositions-pfad	dermal	Keine Unsicherheit	per definitionem	per definitionem	Kein Einfluss
	exponierte Fläche		Verwendung von Defaults	Defaultwerte	Entscheidung für konservativen Ansatz	Wahl der Kontaktfläche ausschlaggebend für Schätzergebnis
Expositionsmodell	Charakterisierung der Produkte	Kontaktszenario	Basiert auf Kontaktdaten	Nicht erforderlich, da Kontaktszenario definiert	keine Bewertung	Ein erheblicher Einfluss wird vermutet
	Konzept	deterministisch	Fixe Kombination der Modellparameter	Defaults stellen keine mittleren, sondern konservative Werte dar	Auswahl extremer Werte	Fixe Kombination der Parameter führt eher zu Überschätzung
	Algorithmus	verwendete Formel	geringe Unsicherheit	Modelle sind durch Expertengremien empfohlen	vom mechanistischen Standpunkt beste Wahl	Vergleich der Modellansätze zeigt eine gewisse Beliebigkeit
	Korrelationen	Körpergewichte vs. Altersentsprechende Verhaltensmuster	Keine Korrelation berücksichtigt	Keine Evaluierung der Modelle	Keine Bewertung	Korrelationen können Ergebnis verfälschen
Expositionsparameter	Körpergewicht		Altersentsprechende Gewichte (MW mit Standardabweichung)	Datenquelle AUH	Standardgewicht	Kein Einfluss
	Fläche		aus 2 Publikationen	Unterschiedliche Altersstratifizierung	Verwendung vorhandener Daten	

Quellen der Unsicherheit			Charakterisierung der Unsicherheit			
			Ausprägung	Vertrauen in Wissensbasis	Subjektivität der Entscheidung	Sensitivität des Parameters
Expositionsparameter	Schichtdicke		Defaultwert	Expertenwissen	Auswahl der Schichtdicke hat eine gewisse Beliebigkeit	Eher kein Einfluss auf Schätzergebnis
	Migration		Im Modell indirekt ausgerückt durch Textilgewichte	Fiktive Daten	Verwendung der vorhandenen Daten	Aggregation der Mouthing-Zeiten könnte zur Überschätzung führen
	Kontaktfläche		Defaultwert	Defaultwert		Eher Überschätzung
	Kontakt-häufigkeit	Kontakt pro Tag	Defaultwert	Defaultwert		Eher Überschätzung, nur Individualschätzung möglich
	Analytik		Relativ hohe Nachweisgrenze	Kein Hinweis auf Fehl-messungen	Verwendung der vorhandenen Daten	Eher Überschätzung
	Anzahl der Messwerte		geringe Zahl	nicht repräsentative Daten	Nutzung vorhandener Daten	nur Individualschätzung möglich
Schätzergebnis	Tägliche Aufnahme von DEHP	deterministisch	Entsprechend den Modellparametern	Eher deutliche Überschätzung, das Ergebnis kann nicht für chronische Expositionen gewertet werden		
	Unsicherheit	deterministisch	Hohe Unsicherheit des Schätzergebnisses			
	Sensitivität	deterministisch	Hohe Sensitivität der Defaultparameter auf das Schätzergebnis			

Tabelle 37: Qualitative Unsicherheitsanalyse der dermalen Aufnahme von DEHP durch Tragen körpernaher Textilien inkl. Windeln und Bettwäsche (ocker: geringe; blau: mittlere; rot: hohe Unsicherheit)

6.9 Direkte dermale Exposition durch kosmetische Produkte

Die Literaturrecherche zum Vorkommen von DEHP und DINP in kosmetischen Produkten ergab ein sehr inhomogenes Bild. Nur wenige Berichte liefern Daten, die eine Beurteilung der Exposition möglich machen. Auch hier muss betont werden, dass es sich nicht um repräsentative Daten handelt, und das Vorkommen von DEHP und DINP in Kosmetika eher die Ausnahme als die Regel ist. Dies zeigt sich insbesondere durch die Studie von Koo & Lee (2004), die in einer relativ großen Zahl von Produkten nur in wenigen Proben DEHP nachweisen konnten.

Trotzdem kann auch im Jahre 2011 nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass Kosmetika kein DEHP oder DINP enthalten. So konnte die Dänische EPA (Poulsen & Schmidt 2007) in verschiedenen Verpackungen kosmetischer Produkte für Kinder

Konzentrationen von DEHP und DINP von bis zu 30 % messen. Diese Befunde könnten den Schluss zulassen, dass DEHP auch in den Produkten selbst noch vorkommen kann.

Die Daten der amerikanischen Verbraucherschutz Organisation „Health Care Without Harm“ aus dem Jahre 2002 gemeinsam mit der schwedischen „Swedish Society for Nature Conservation“ (DiGangi & Norin 2002) belegen zwar das Vorkommen von Phthalaten in kosmetischen Produkten. Darin wird berichtet, dass in Deodorants, Parfum, Haarmousse sowie Haarspray DEHP Konzentrationen von 9,3 bis 24 % gefunden wurden.

Koo & Lee (2004) untersuchten die Konzentrationen von verschiedenen Phthalaten (darunter DEHP) in 102 Haarsprays, Parfums, Deodorants und Nagellack. In jeweils 2 Proben von Nagellack und Parfum wurde DEHP nachgewiesen. Die maximalen Konzentrationen lagen bei 18 bzw. 25 µg/ml. In Haarprodukten und Deodorants konnte DEHP nicht nachgewiesen werden. Die Autoren schätzen eine Exposition aus diesen Werten für DEHP von 0,0006 µg/kg KG und Tag.

Shen et al. (2007) entwickelten eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von sieben Phthalaten (darunter auch DEHP) in kosmetischen Produkten. Von 15 untersuchten Proben war nur eine Probe negativ, die Gehalte der Weichmacher schwankten zwischen 1,2 und 5,9 mg/kg.

In einem Bericht des niederländischen TNO Institutes (Peters 2003) wurden in einigen Proben kosmetischer Produkte, darunter Shampoos, Eau de Toilette, Parfum, nachweisbare Mengen von DEHP in Konzentrationen bis zu 167 µg/g berichtet. Auch hier handelt es sich nicht um repräsentative Proben. Der höchste hier berichtete Wert läge demnach etwa zehnmal höher als der von der koreanischen Arbeitsgruppe (Koo & Lee 2004).

Das Scientific Committee on Consumer Products (SCCP) der Europäischen Kommission hat auf der Basis der TNO-Daten auf Basis eines reasonable worst case Szenarios eine systemische Expositions-dosis durch kosmetische Produkte auf 0,0025 mg/kg KG und Tag geschätzt. Das entspricht 2,4 µg/kg KG und Tag. Dieser Schätzwert geht von einer täglichen Verwendung von 17,8 g eines beliebigen

kosmetischen Mittels aus und muss unter regulativen Gesichtspunkten gesehen werden, der die tatsächliche Exposition stark überschätzt.

Die DEHP-Dosis lässt sich aus dem Bericht von Wormuth (2006a, 2006b) nicht exakt ermitteln, er ist aber aufgrund der grafischen Darstellung als nicht relevant anzusehen. Auch ein 2005 erschienener Bericht von Bosgra et al. berücksichtigt nicht die Kosmetika für die Risikobewertung.

6.9.1 Migration von DEHP und DINP aus Verpackungen in kosmetische Produkte

In einem kürzlich erschienenen Bericht von Amberg-Müller et al. (2010) wurde gezeigt, dass DEHP wie auch DINP aus Verpackungsmaterial in kosmetische Produkte migrieren. Die Autoren untersuchten 37 Dusch- und Badegels und fanden in 10 Produkten DEHP und in 22 DINP. Die Konzentrationen von DEHP lagen zwischen 0,02 und 0,4 g/100g (entspricht 0,02 bzw. 0,4 mg/g) mit einem mittleren Wert (Median) von 0,335. Die Konzentrationen von DINP lagen zwischen 0,05 und 0,95 g/100g (entspricht 0,05 bzw. 9,5 mg/g). Basierend auf den maximalen Konzentrationen einer experimentell ermittelten Retention auf der Haut von 5 % und einer Aufnahmequote von 1 % schätzten die Autoren eine maximale tägliche Exposition für DEHP und DINP von 4,6 µg/kg KG bei Erwachsenen und von 3,5 µg/kg KG bei Kindern (20 kg KG) für Duschgel. Dieser recht hohe Schätzwert beruht darauf, dass für die dermale Resorption ein Wert von $0,1 \mu\text{g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ verwendet wurde. Dieser Wert wurde von tierexperimentellen Ergebnissen, bei denen bei Ratten nach Aufbringung eines 40 %igen PVC Filmes eine dermale Resorptionsquote von $0,24 \mu\text{g cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ermittelt wurde, extrapoliert. Die Verwendung dieses Wertes, auf eine 24stündige Exposition bezogen, ergibt bei einer Kontaktfläche von 1.000 cm^2 eine Exposition von 40 µg DEHP, unabhängig von der Produktmenge. Die Konzentration oder Migration findet keinen Eingang in diese Berechnung. Diese Mengen werden durch das Konzept, das eine potenziell verfügbare Menge und eine fixe Resorptionsrate kalkuliert, nicht erreicht. Insofern muss hier eine erhebliche Unsicherheit der Schätzung in Betracht gestellt werden. Der mittlere Schätzwert auf der Basis der Konzentration von 0,335 g/100 g liegt mit 3,8 µg/kg KG (Erwachsene) und bei 2,9 µg/kg KG (Kinder) nur unwesentlich niedriger. Für Badezusätze lag die Exposition um den Faktor 10 bis 100

niedriger. Als Hintergrundbelastung wird eine Exposition von 0,15 µg/kg KG und Tag DEHP angenommen.

Die Exposition von DEHP über den Gebrauch kosmetischer Produkte dürfte im Bereich zwischen 0,006 (10-facher Wert von Koo & Lee) und 2,4 µg/kg KG und Tag (SCCP) liegen. Aufgrund der Daten von Amberg-Müller et al. kann dieser Wert aber noch überschritten werden, sodass Werte bis zu 5 µg/kg KG und Tag errechnet werden können. Inwieweit es sich dabei um Ausnahmen handelt, kann nicht gesagt werden. Immerhin wird immer wieder und mit großer Nachdrücklichkeit von Vertretern der kosmetischen Industrie geäußert, dass – zumindest – die großen Firmen kein DEHP mehr verwenden. Auch diese Aussagen müssen ernst genommen werden.

6.9.2 Unsicherheitsanalyse

Die Daten von Amberg-Müller et al. (2010) zeigen, dass DEHP in kosmetischen Produkten im Jahre 2010 vorkommen kann, und zwar aus den Verpackungen, für die derzeit keine Beschränkungen gelten. Allerdings kann nicht davon ausgegangen werden, dass die ermittelten Expositionen generell für die Gesamtbevölkerung gelten, da nur ein Teil der untersuchten und nicht repräsentativen Messungen positive Ergebnisse lieferten. Sofern jemand aber die entsprechenden Produkte anwendet, ist eine Exposition in der Höhe bis zu 5 µg/Tag möglich, die auch in die chronische Bilanz mit einbezogen werden muss. Insgesamt muss die Datenbasis aber bei wenigen Publikationen mit widersprüchlichen Resultaten als sehr unsicher angesehen werden. Die Exposition durch DEHP oder DINP über Kosmetika kann jedoch nicht vernachlässigt werden.

6.10 Indirekte Expositionen

Die Vielfalt der Quellen von Weichmachern wie DEHP und DINP hat zur Folge, dass die Exposition nicht nur auf direktem Wege, wie in den Kapiteln zuvor beschrieben, erfolgen kann, sondern auch indirekt. Diese indirekte Exposition bezieht sich auf Pfade, die nicht auf die direkte Anwendung von Produkten erfolgt. Die hier behandelten Phthalate sind primär schwer flüchtige Stoffe, die durch Adsorption an Partikel mit diesen verbreitet werden. Im Verständnis der Exposition des Verbrauchers werden

diese Expositionspfade als Exposition durch Verbraucherprodukte verstanden, sie kann ebenso als indirekte Innenraumexposition interpretiert werden.

6.10.1 Inhalative Exposition

Zur Schätzung der inhalativen Exposition wurden Messungen von DEHP und DINP in der Luft verwendet. Außerdem existieren Modellierungen der Konzentrationen in der gasförmigen Phase. Die Verteilung in der Luft erfolgt vor allem partikelgebunden durch Feinstaubpartikel. Die Daten der Auswertung sind im Anhang dargestellt.

6.10.1.1 Expositionsmodell

Für die Schätzung der inhalativen Exposition wurde folgendes Modell verwendet, das neben der Konzentration im Innenraum das Atemzeitvolumen verwendet. Die Ergebnisse werden auf das Körpergewicht bezogen. Das Modell ist als Basismodell für inhalative Exposition in diversen Leitfäden (EU TGD, ECHA 2010b) zur Expositionsschätzung beschrieben. Es geht davon aus, dass der Stoff komplett aus dem Atemzeitvolumen in der Lunge in den Körper aufgenommen wird. Im Falle von luftgetragenen Partikeln wird außerdem angenommen, dass die Stoffe komplett vom Partikel desorbiert werden. Diese Modellunsicherheiten führen daher zu einer Überschätzung der aufgenommenen Menge.

$$Exp_{inh} = \frac{Konz_{SchSt} * V_{Vent}}{KG} \quad \text{Gl. 15}$$

Parameter	Erläuterung	Dimension
Exp_{inh}	Mittlere interne Exposition	[$\mu\text{g kg KG}^{-1} \text{ d}^{-1}$]
$Konz_{SchSt}$	Konzentration von DEHP im Schwebstaub	[ng m^{-3}]
V_{Vent}	Atemzeitvolumen	[$\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$]
KG	Körpergewicht	[kg]

6.10.1.2 Inhalative Exposition durch gasförmiges DEHP

Eine inhalative Exposition über gasförmiges DEHP sollte wegen des geringen Dampfdruckes (0,000034 Pa, EU RAR 2008) als weitgehend unbedeutend angesehen

werden. Eine probenhalber durchgeführte Rechnung mit Hilfe des ConsExpo Tools für inhalative Exposition unter Verwendung des „Evaporation Models“ ergab einen Wert für die inhalative Aufnahme von „0“ (null). Das „Evaporation Model“ berücksichtigt den Dampfdruck und schätzt eine Freisetzung des Stoffes in der gasförmigen Phase. Es wurde eine Freisetzung über 24 Stunden über eine Fläche von 9 m² PVC Bodenbelag mit einer Masse von 9.000 g angenommen.

Xu et al. (2009) haben allerdings mit Hilfe von Modellrechnungen in einem Zweikammermodell eine Konzentration von 0,15 µg/m³ ermittelt, wenn die Ventilationsrate 0,25 h⁻¹ betrug. Diese Konzentration im Gleichgewicht (steady state) wird aber erst nach einer Zeit von ca. 400 Tagen erreicht. Bei höherer Ventilationsrate ist die Konzentration niedriger, allerdings steigt auch die Emissionsrate im Modell an.

Die inhalative Aufnahme von DEHP würde bei einem Erwachsenen mit einem Atemzeitvolumen von 20 m³ pro Tag und einem Körpergewicht von 60 kg 0,05 µg/kg KG pro Tag ausmachen. Bei einem 10 kg schweren Kind mit einem Atemzeitvolumen von 5 m³ pro Tag liegt dieser Wert bei 0,075 µg/kg KG und Tag.

6.10.1.3 Unsicherheitsanalyse

Es handelt sich bei dem hier angewandten Ansatz um eine theoretische Modellbetrachtung. Aufgrund des geringen Dampfdruckes kann eine inhalative Exposition über gasförmiges DEHP nahezu ausgeschlossen werden. Dies zeigt sich auch an der extrem langen Dauer, in der sich eine Gleichgewichtskonzentration einstellt.

Dieses Szenario muss eher als theoretische als eine reale Exposition angesehen werden, die allerdings auch von ihrer Höhe für die Gesamtexposition keine Rolle spielt. Kurzfristige Konzentrationen im Rahmen von Stunden oder Tagen vermögen mit diesem Modell nicht prognostiziert werden.

6.10.2 Exposition durch partikelgebundenes DEHP

Die Schätzung der inhalativen Aufnahme über Feinstaubpartikel erfolgte unter Verwendung publizierter Daten von Messungen in der Luft (Tabelle 38).

DEHP wurde von mehreren Arbeitsgruppen als Komponente von luftgetragenen Partikeln gemessen, die hier dargestellten Ergebnisse stammen aus einer Publikation des bayerischen Landesamtes für Verbraucherschutz und sind im Anhang dargestellt.

Bezogen auf die Daten in Tabelle 38, ein Atemzeitvolumen von 20 m³/Tag und ein Körpergewicht von 60 kg kann ein mittlerer Schätzwert (Median aller Studien) von 0,075 µg/kg KG und Tag (mittelwertsbasiert) und von 0,052 µg/kg KG und Tag (medianbasiert) für Erwachsene ermittelt werden. Für Kinder liegen die Werte, entsprechend einem Körpergewicht von 10 kg und einem Atemzeitvolumen von 5 m³/Tag (AUH 1995) bei 0,110 µg/kg KG und Tag (mittelwertsbasiert) und 0,078 µg/kg KG und Tag (medianbasiert).

	n	MW [ng/m3]	Std.Abw. [(ng/m3)2]	Median [ng/m3]	95. Perz. [ng/m3]
Bauch 1991 ^{*)}	40			482	1647
Sheldon et al. 1994 ^{*)}	125			140	
Rudel et al. 2003	102			77	
Adibi et al. 2002 Wohnungen in Krakau	30	432	243	368	
Adibi et al. 2002 Wohnungen in New York	30	227	99	229	
Otake et al. 2004	27			111	
Fromme et al. 2004a (Wohnungen in Berlin)	59	191		156	390
Fromme et al. 2004a Kindergärten in Berlin	73	590		458	1510
Fromme et al. 2007a ^{**) (Wohnungen in Bayern)}	34	2,6	2,4	2,1	7,9
Mittelwert				224	

Tabelle 38: Ergebnisse von DEHP Messungen im Schwebstaub

***) aus Fromme et al. 2004; **) für das Projekt wurden die Primärdaten vom Autor zur Verfügung gestellt**

Die maximale Exposition, bezogen auf mittlere Konzentrationen, beträgt bis zu 0,2 bei Erwachsenen bzw. 0,3 µg/kg KG und Tag bei Kindern. Da die verfügbaren Daten keine Verteilungsanpassung erlauben, aber auch wegen des geringen Schätzwertes, wurde auf eine weitergehende Analyse der partikelgebundenen Aufnahme über Schwebstaub verzichtet.

6.10.2.1 Unsicherheitsanalyse

Die Unsicherheit dieser Expositionsschätzung wird vor allem von den Annahmen für das Atemzeitvolumen bestimmt. Es handelt sich dabei sowohl bei Erwachsenen und Kindern um Defaultwerte, die ein mittleres Ventilationsvolumen pro Tag angeben. Sie werden üblicherweise bei regulativen Schätzungen verwendet und können damit als eher konservativ angesehen werden. Hohe Atemvolumina aufgrund von körperlicher Arbeit, aber auch geringere Werte, z. B. im Schlaf sind nicht berücksichtigt. Die Messwerte unterliegen einer großen Schwankung, und der hier ermittelte mittlere Expositionswert bezieht sich auf die mittlere Konzentration (auf Median und Mittelwert), um dadurch die mögliche Schwankungsbreite zu beschreiben. Die Unterschiede zwischen Mittelwerten und Medianen sind allerdings gering ausgeprägt, sodass diese Schätzung als stabil angesehen werden kann und die Unsicherheit dieser Schätzung gering ist.

6.10.3 Spezialfall: Innenraum – Auto

PVC ist ein viel verwendetes Material im Automobilbau (Müller & Rath 2004). Der Einsatz von DEHP hat allerdings den Nachteil, dass bei Temperaturen ab 70 °C eine starke Gelierung des Kunststoffes eintritt. Dieser Effekt kann vermieden werden, wenn längerkettige Phthalate verwendet werden.

In einer nach Vorschriften des TÜV Nord (1996) durchgeführten Messung der Freisetzung von organischen Verbindungen in Autoinnenräumen wurde bei neuen Fahrzeugen eine Emissionsrate von 0,7 µg/h, bei 20 bzw. 40 Tagen alten Autos Werte von 0,8 und 2,0 µg/h ermittelt (Bauhof & Wensing 2009). Dazu werden die Fahrzeuge am Tage der Untersuchung für 6 Stunden auf 65° C (Innentemperatur) erwärmt. Ohne Ventilation würde dies zu einer täglichen Ausdünstung von 16,8, 19,2 bzw. 48 µg DEHP führen. Auf ein Autoinnenraumvolumen von 10 m³ ergeben das 1,7, 1,9 bzw. 4,8 µg/m³, ohne Berücksichtigung der Ventilation. Bei Berücksichtigung von Ventilation im Auto ergeben sich ca. 10-fach geringere Werte (ConsExpo).

Die Exposition mit DEHP in Autoinnenräumen wird ausführlich im Risk Assessment Bericht des Joint Research Centres dargestellt (EU 2008). Dieser Bericht wurde im Rahmen des EU-Altstoffprogramms erstellt. Demnach beträgt die Exposition von

Erwachsenen 0,9 µg/kg KG und Tag, die von Kindern 2 µg/kg KG und Tag. Diese Schätzung stützt sich auf die Annahme, dass die Raumkonzentration 21 µg/m³ und die Aufenthaltsdauer 2 bzw. 4 Stunden (Kinder bzw. Erwachsene) beträgt. Diese Schätzung wird als „reasonable worst case“ bezeichnet. Die Konzentration von 21 µg/m³ ist dabei als ungünstiger Fall zu sehen, wobei durch hohe Temperaturen im Autoinnenraum DEHP ausgasen kann. Die im selben Bericht zitierten gemessenen Temperatur-abhängigen Konzentrationen von DEHP in Autoinnenräumen (< 0,1 µg/m³ bei 25 °C und 300 µg/m³ bei 60 °C) zeigen, dass für die eine Konzentration von 21 µg/m³ hohe Temperaturen erforderlich sind, die dann entstehen können, wenn ein Auto durch direkte Sonneneinstrahlung aufgeheizt wird. Der EU RAR und eine dänische Untersuchung von Müller et al. (2003) zitieren sich dabei gegenseitig. Demnach werden unter „üblichen“ Bedingungen Konzentrationen zwischen 0,2 und 1,2 µg/m³ erreicht, wobei in neuen Autos durchaus über mehrere Tage mit höheren Konzentrationen (1. Tag: 9,6; 20. Tag: 5,2, 40. Tag: 1,8 µg/m³) gerechnet werden muss. Die tatsächliche DEHP Konzentration und damit auch die Exposition dürfte demnach mindestens um den Faktor 10 geringer sein. Diese These wird durch neue Untersuchungen von Geis et al. (2009) unterstützt, die in Autoinnenräumen bei insgesamt 18 Proben in 12 Fällen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze fanden, in den restlichen Fällen Werte zwischen ca. 400 und 3656 µg/m³. Damit liegen auch diese Werte deutlich niedriger als der eingesetzte Default-Wert im EU RAR (2008) und stimmen auch mit den geschätzten Konzentrationen auf der Basis der von Bauhof & Wensing (2009) ermittelten Emissionsraten überein.

Der Schätzer des EU RAR zu DEHP dürfte sich demnach auf heiße Sommertage beschränken, bei denen das Auto durch direkte Sonneneinwirkung aufgeheizt wurde. Es sollte erwähnt werden, dass die zitierten Studien aus den Jahren 1973 bis ca. 1990 stammen, die Messungen von DEHP unter den damals möglichen Bedingungen als durchaus unsicher gelten müssen.

6.10.3.1 Unsicherheitsanalyse

Der Schätzer der Exposition im Autoinnenraum muss als stark konservativer Wert angesehen werden, vor allem für Kinder. Die Schätzung beruht auf einer heterogenen Datenbasis der gemessenen Konzentrationen im Innenraum. Die Innenraum-

bedingungen, insbesondere die Temperaturen, dürften eher einen Ausnahme- als den Normalzustand charakterisieren, sieht man von hohen Innenraumtemperaturen ab, die z. B. unter starker Sonneneinstrahlung entstehen können. Die tägliche 2 bis 4-stündige Autofahrt unter diesen Bedingungen führt zu einer extremen Überschätzung. Ein Unsicherheitsfaktor von 10 scheint gerechtfertigt, um die reale Exposition von diesem konservativen Wert zu extrapolieren. Dieser Faktor setzt sich zusammen aus einem Faktor von 3 für die Extrapolation von überhöhten Temperaturen auf Normaltemperatur (25 °C), von 2 für die Extrapolation der täglichen Fahrzeit von 2-4 Stunden auf 1-2 Stunden sowie von 1,5 für die Unsicherheit der gemessenen Konzentrationen.

6.10.4 Dermale Exposition über die Luft

Modellrechnungen von Xu et al. (2009) haben ergeben, dass nach ca. 1000 Tagen unter denselben Bedingungen, unter denen Konzentrationen in der Innenraumluft geschätzt wurden, Konzentrationen von ca. 1.400 µg/m³ Haut entstehen können. Dies bedeutet, dass DEHP aus der Gasphase sich auf der Haut ablagert. Dies würde zu einer nicht unerheblichen dermalen Aufnahme von DEHP über die Haut führen. Diese Schätzung wäre allerdings mit hohen Unsicherheiten belastet, da die dermale Aufnahme von DEHP unbekannt ist. Auch ist nicht zu erwarten, dass derartige Konzentrationen jemals erreicht werden können, da ein Gleichgewicht nicht über diesen langen Zeitraum aufrechterhalten werden kann. Bei einer Zeitperiode von 50 Tagen würde diese Konzentration bei ca. 200 µg/m³ liegen, allerdings nicht unter Gleichgewichtsbedingungen. Bei kürzeren Perioden muss die Konzentration auf der Haut demnach noch sehr viel niedriger liegen. Nimmt man an, dass etwa 1 m² der Raumluft ausgesetzt ist (= Hände und Arme), so würde sich bei einer Resorptionsrate von 10 % und einem Körpergewicht von 60 kg eine dermale Exposition von 0,3 µg/kg KG und Tag ergeben. Selbst bei dem nach 1000 Tagen erreichten Wert von 1400 µg/m³ würde die dermale Exposition 2,3 µg/kg KG und Tag betragen. Dies wäre aber aufgrund der bereits gemachten Überlegungen ein hypothetischer Wert. Da diese Schätzung aufgrund der Verwendung von modellierten Werten mit erheblichen Unsicherheiten belastet ist, und sich die Annahmen für das Körpergewicht und die betroffene Hautoberfläche ungefähr aufheben, wurde dieser Schätzwert der Exposition auch für Kinder und Jugendliche übernommen.

6.10.5 Unsicherheitsanalyse

Vergl. Kapitel 6.10.1.3.

6.11 Direkte orale Exposition durch Hausstaub

Hausstaub wird als eines der wichtigsten Transfermedien für nicht flüchtige Stoffe angesehen. Hausstaub setzt sich vor allem durch Milbenkot, größere und kleinere Abriebpartikel von Einrichtungs- und Gebrauchsgegenständen und vielen anderen Quellen, Wassertröpfchen zusammen. Da Staub an allen Gegenständen im Haushalt zu finden ist, ist er Gegenstand des Mouthing, kann aber auch durch Kontakt von Mund und Händen (hand-to-mouth) aufgenommen werden. Der Hausstaubpfad ist Gegenstand vieler Diskussionen. Es gibt bis heute keine verlässlichen Standards, um die Staubaufnahme zu schätzen. Es werden Daten verwendet, die für Bodenaufnahme ermittelt wurden, z. B. Sand aus dem Sandkasten oder dem Erdreich, die sich aber grundlegend vom Hausstaub unterscheidet (Abbildung 34). Es muss angenommen werden, dass durch die Verwendung der Bodenaufnahmewerte eine erhebliche Überschätzung dieses Aufnahmepfades erfolgt.



Abbildung 34: Jeweils ca. 100 mg Erde und Hausstaub im Vergleich

Die Freisetzung schwer flüchtiger Stoffe aus Produkten erfolgt hauptsächlich durch mechanische Belastung. Diese kann hauptsächlich in partikulärer Form durch Abrieb, mechanischen Druck, Ein- oder Zerreißen bzw. durch Migration erfolgen. Die Freisetzung in molekularer Form wäre denkbar im Falle der Phthalate, die innerhalb der Produkte nicht fest gebunden, sondern als sehr mobile Phase in der Kunststoffmatrix vorkommen und diese leicht verlassen können. Nicht flüchtige Stoffe gehen nur zu

einem sehr kleinen Teil in die gasförmige Phase über, können aber als kleinste Teile an Stäuben und anderen kleinen partikulären Strukturen adsorbiert werden. Der Hausstaub stellt eine solche Matrix dar.

Hausstaubuntersuchungen wurden in den letzten Jahren von behördlicher Seite als auch von privaten Laboratorien in Deutschland und anderen Ländern durchgeführt. Dabei wurden zum Teil sehr hohe Gehalte an DEHP gemessen. Aufgrund des besonderen Hand-zu-Mund-Verhaltens (Mouthing) bei Kindern wird der Hausstaub derzeit neben den Lebensmitteln als ein Haupteintragspfad für DEHP bei Kleinkindern bewertet (Abbildung 45, Binder & Obenland 2004; Wormuth 2006a, 2006b).

6.11.1 Expositionsszenario

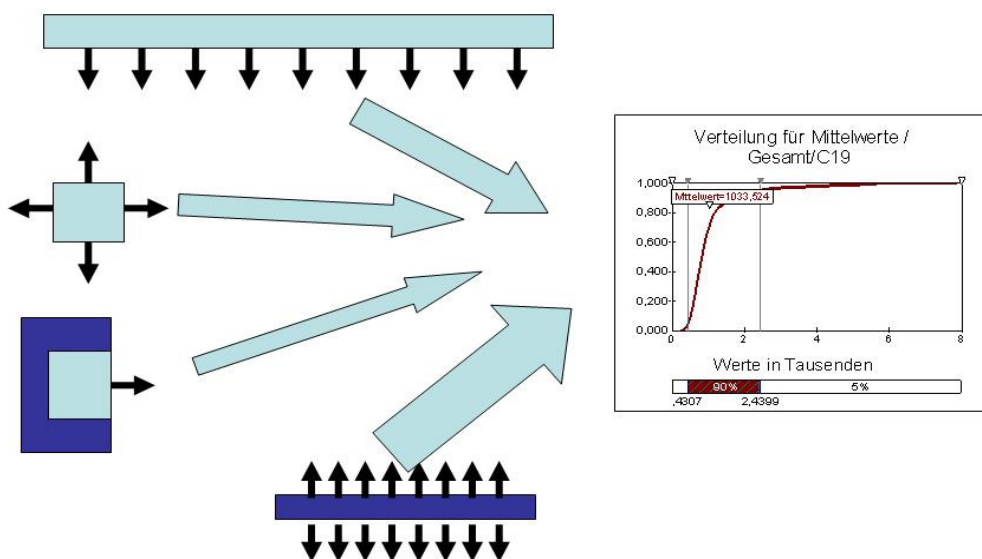


Abbildung 35: Konzeptionelles Modell für den Expositionspfad „Hausstaub“

In Abbildung 35 ist der Übergang von Stoffen in den Hausstaub als Expositionspfad als Modellkonzept dargestellt. Je nach Größe des Produktes, der Fläche und des Gehaltes an Phthalaten können diese Stoffe in den Hausstaub übergehen. Eine Vielzahl von

nicht flüchtigen Stoffen (z. B. Schwermetalle, Pflanzenschutzmittel, Flammschutzmittel und Phthalate) wurde im Hausstaub nachgewiesen. Es wird vermutet, dass dieser Expositionspfad vor allem bei Kindern eine wichtige Rolle spielt.

Das Expositionsszenario basiert darauf, dass Kinder im Alter bis zu 4 Jahren durch den Kontakt mit Boden, beim Spielen, Essen und Trinken Hausstaub aufnehmen. Dieser Aufnahmepfad wird dadurch gespeist, dass der Hausstaub ein ideales Adsorbens für Stoffe darstellt, die nach Freisetzung aus Produkten an Hausstaub binden. Kinder können dann beim Spielen am Boden, durch Lutschen und Kauen an Gegenständen Hausstaub aufnehmen. Hier wird sehr deutlich, dass eine Überlappung des Hausstaubszenarios mit dem bereits ausführlich beschriebenen Mouthing-Szenario bestehen dürfte. Sofern man beide Szenarien aggregiert, kommt es sehr wahrscheinlich zu einer Überschätzung der Exposition. Andererseits besteht aber auch keine vollständige Überlappung. Erleichternd für die Expositionsschätzung ist, dass Stoffe relativ leicht im Hausstaub gemessen werden können. Für viele Stoffe existieren Messungen, die zum Teil recht umfangreich und auch repräsentativ erhoben wurden.

6.11.2 Expositionsmodell

Für die Aufnahme von Hausstaub gilt dieselbe Grundformel wie für die Aufnahme von DEHP über Lebensmittel

$$Exp_{HS} = \frac{Konz_{HS} * Aufn_{HS}}{KG} \quad \text{Gl. 16}$$

Parameter	Erläuterung	Dimension
Exp_{inh}	Exposition durch Hausstaub	$[\mu\text{g kg KG}^{-1} \text{ d}^{-1}]$
$Konz_{HS}$	Konzentration im Hausstaub	$[\text{mg kg}^{-1}]$
$Aufn_{HS}$	Aufnahmewert für Hausstaub	$[\text{mg d}^{-1}]$
KG	Körpergewicht	$[\text{kg}]$

Die Angaben werden, sofern erforderlich, altersbezogen verwendet.

6.11.3 Expositionsparameter

Umfassende Daten zu DEHP-Gehalten in Hausstaub in Deutschland liegen z. B. durch behördliche Aktivitäten wie dem Umwelt-Survey 1998 (Becker et al. 2002) und die Pilotstudie zum Kinder-Umwelt-Survey 2001/02 (Becker et al. 2004) des Umweltbundesamtes, dem Umweltbericht der Behörde für Umwelt und Gesundheit der Hansestadt Hamburg (BUG HH 2002) und den INES-Projekten des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL Bayern 2006) in Form von Forschungsberichten und Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Journalen (z. B. Becker et al. 1998, 2002; Kersten & Reich 2003, Fromme et al. 2004a, 2004b, 2007a) vor. Des Weiteren existieren Veröffentlichungen universitärer (Butte et al. 2001, 2002, 2008) und privater Untersuchungslabore (ARGUK: Binder & Obenland 2004; AnBUS: Pöhner et al. 1998).

Es liegen ebenfalls veröffentlichte Daten von DEHP im Hausstaub aus den Niederlanden (RIVM: Oomen et al. 2008; Bremmer & van Veen 2002), Belgien (Al Bitar 2004), Dänemark (Müller et al. 2003), Schweden (Bornehag et al. 2004a, 2004b, 2005), Norwegen (Øie et al. 1997), Bulgarien (Kolarik et al. 2008a, 2008b), Österreich (Oehme et al. 2005) und den USA (Clark et al. 2003; Lioy 2006; Rudel et al. 2003) vor.

Einige dieser Veröffentlichungen sind als Berichte über die entsprechende Homepage z. B. des Umweltbundesamtes, des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, aber auch über die Zeitschrift „Environmental Health Perspectives“ im Internet frei verfügbar.

In Tabelle 39 sind die verfügbaren statistischen Angaben zusammengefasst. Bei dem aufgeführten Beispiel ist nur ein Teil der verfügbaren Literaturquellen berücksichtigt worden. In dieser Betrachtung wurde keine gesonderte Schichtung in Hinblick bestimmter Parameter wie Probennahme, Fraktion, Messmethode, privater Haushalt /öffentliche Institution, urban/rural, Land usw. vorgenommen. Diese Tests können nur in Abhängigkeit von der Quantität und der Qualität der vorliegenden Daten durchgeführt werden. Oft sind nur wenige statistische Angaben aus der Literatur verfügbar, was zu entsprechend großen Fehlern bei der Generierung der Verteilung führen kann. Daher ist es sinnvoller, mit den zugrundeliegenden Messwerten zu arbeiten, was zumindest für einige deutsche Hausstaubmessungen ermöglicht werden soll. Die

Daten von Øie et al. (1997) wurden nicht eingeschlossen, da nur der Gesamtbereich mit minimalem und maximalem Wert angegeben war.

Quelle	n	Fraktion	Median [µg/g]	Bereich [µg/g]	P95 [µg/g]
Al Bitar (2004)	23		245	63,1-840,7	
Becker et al. (1998)	199	2 mm	416	0,2-7530	1190
Becker et al. (2002)	252	63 µm	515	22-5330	1840
Binder & Obenland (2004)	499	2 mm	486	5-32055	3660
Bornehag et al. (2005)	346			0-40459	4069
Butte et al. (2001)	286	63 µm	740	?-12000	2600
Fromme et al. (2004a, b)	30	Feinstaub	703	?-1763	1542
Kersten & Reich (2003)	65	63 µm	600	62-2700	1600
Oomen et al. (2008)			3214	bis 40459	7063
Øie et al. (1997)	38			10-161	
Pöhner et al. (1998)	274	Feinstaub		0,7-8600	2000
Rudel et al. (2003)	101	< 150 µm	340	16,7-7700	

Tabelle 39: Statistische Angaben zu DEHP-Untersuchungen im Hausstaub in Europa

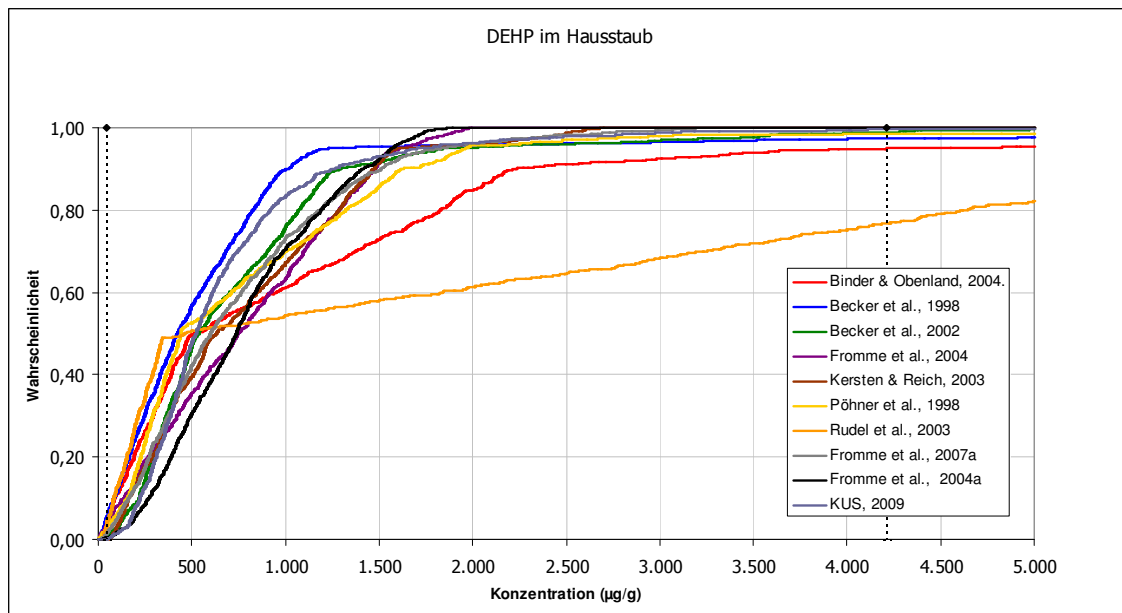


Abbildung 36: Messergebnisse aus verschiedenen Studien zur Hausstaub-Belastung mit DEHP

Im Kinder-Umwelt-Survey (2004) wurde DEHP in 600 deutschen Haushalten im Hausstaub untersucht. Die im Projekt vom UBA zur Verfügung gestellten Einzel-Messdaten wurden hinsichtlich ihrer statistischen Kenngrößen mit den Literaturdaten verglichen. Außerdem wurden weitere neue Messdaten von Fromme et al. (2004a) in die Untersuchung einbezogen, von der die Autoren dem BfR die Primärdaten zur Verfügung gestellt haben. In Abbildung 36 sind die Messergebnisse aus 10 verschiedenen Studien zusammengestellt.

Da die statistischen Angaben sehr unterschiedlich sind, ist ein direkter Vergleich schwierig. Die Datenanalyse am Beispiel vom 10 Studien zur Konzentration von DEHP im Hausstaub zeigt unabhängig von Partikelgrößen und anderen Fragen der Proben-gewinnung bei aller Schwankungsbreite der Werte doch in wesentlichen Punkten Übereinstimmung. Es kann festgestellt werden, dass die Mediane, die in allen Studien angegeben werden, im Wesentlichen mit den Daten des Kinder-Umwelt-Surveys übereinstimmen. Die Schwankungsbreite über alle Mediane liegt bei einem Faktor von 2, was bei den gegebenen Unsicherheiten akzeptabel ist. Ebenso existiert eine Übereinstimmung bei den 95. Perzentilen, sofern bestimmt, mit den KUS-Daten. Es erscheint daher gerechtfertigt, auf eine umfassende Analyse der verschiedenen Literaturstudien zu verzichten und nur die Daten aus dem Kinder-Umwelt-Survey für eine Betrachtung der Exposition durch Hausstaub hinzuzuziehen. Diese Daten sind zurzeit die aktuellsten Daten zur Hausstaubbelastung mit DEHP (und DINP) überhaupt.

Die Daten aus dem Kinder-Umwelt-Survey wurden mit Hilfe des @RISK best Fit Tools angepasst. In Abbildung 37 sind die drei besten Anpassungen ([+logNormal] nach Anderson-Darling) angegeben. Alle drei Verteilungen beschreiben die Messwerte gut. Ebenso gut gelingt die Anpassung an die Messdaten für DINP.

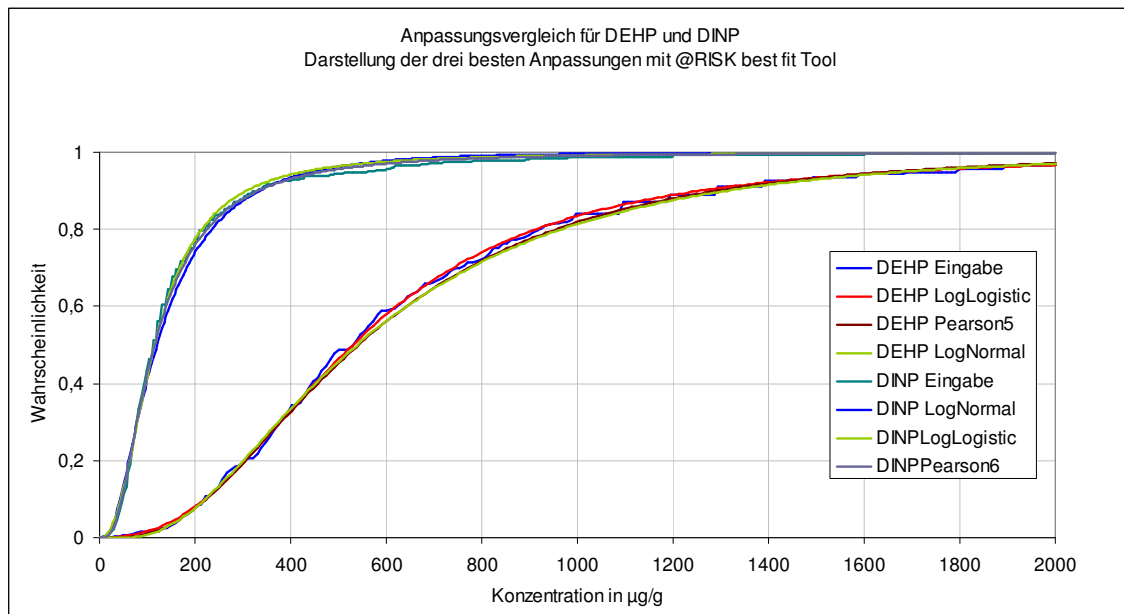


Abbildung 37: Ergebnis der Simulation der Messwerte aus dem Kinder-Umwelt-Survey für DEHP und DINP

Für die Messwerte beträgt der Median 540, der Mittelwert 684, und das 95. Perzentil 1800 µg/g. Für die beste angepasste Verteilung beträgt der Median der Konzentrationen 555 µg/g, das 95. Perzentil 1800 µg/g und der Mittelwert 699 µg/g. Auch hier ist die gute Anpassung ersichtlich.

Für DINP ergeben sich 108 µg/g für den Median, 560 µg/g für das 95. Perzentil, und 172 µg/g für den arithmetischen Mittelwert.

Die Aufnahme von Hausstaub wurde auf der Basis der Daten aus dem Bericht des Ausschusses für Umwelthygiene (AUH 1995) vorgenommen. Aus diesen Empfehlungen leitet sich ein oberer Wert von 100 mg Aufnahme pro Tag als ungünstiger Wert und eine Aufnahmemenge von 20 mg pro Tag als Normalwert ab.

Diese Werte können für die Formulierung einer Dreiecksverteilung wie folgt herangezogen werden:

1. Formulierung einer Dreiecksverteilung:

Für die Dreiecksverteilung ($\text{RiskTriang}(0;20;100)$) wird ein Minimalwert von 0 und ein Maximalwert von 100, sowie ein höchst wahrscheinlicher Aufnahmewert von

20 mg/Tag angenommen. Berücksichtigt man die Bereiche der Aufnahme aus dem AUH, so kann die Dreiecksverteilung auch unter Verwendung von Gleichverteilungen erweitert werden:

$\text{RiskTriang}(0;\text{RiskUniform}(20;100);\text{RiskUniform}(100;500))$.

Diese Gleichung berücksichtigt die höheren Aufnahmen und sollte im Gesamtergebnis zu einer deutlich höheren Aufnahmeschätzung führen.

2. Formulierung einer Kumulativen Verteilung¹³

Die Daten von Finley et al. (1994, Tabelle 40, auf der Basis der Daten von Calabrese et al. 1989) lassen sich in Form einer kumulativen Verteilung formulieren:

$\text{RiskCumul}(0;0;16;45;110):(0,05;0,25;0,5;0,75;0,95)$

Die drei hier beschriebenen Ansätze wurden parallel gerechnet, um die Bandbreite der Aufnahme möglichst transparent zu beschreiben und die Unsicherheiten in die Analyse mit einzubeziehen.

Perzentile	5.	25.	50.	75.	95.
Bodenaufnahme (mg/Tag)	0	0	16	45	110

Tabelle 40: Empfohlene Standardaufnahmewerte für Boden nach Finley et al. (1994), nach AUH (1995)

6.11.4 Deterministische Schätzung DEHP

Die Schätzung der Aufnahme von DEHP durch die Aufnahme von Hausstaub wurde mit dem Modell in Kapitel 6.11.1.2 (Gleichung 16) vorgenommen. Als Parameter für die Konzentration von DEHP im Hausstaub werden die statistischen Kenngrößen der gemessenen Werte verwendet (Tabelle 39).

¹³ Die Kumulative Verteilung ist nach der @RISK Definition eine Verteilung, bei der definierte Werte in kumulierter Darstellung entsprechenden Perzentilen zugeteilt werden.

DEHP-Konzentration im Hausstaub [µg/g]	Hausstaub-Aufnahme [g/d]	Körpergewicht [kg KG]	DEHP-Aufnahme [µg/(kg KG d)]
540 (Median)	0,02 (MW)	10	1,08
540	0,10 (konservativ)	10	5,4
684 (MW)	0,02		1,36
684	0,10		6,84
1800 (95. Perzentil)	0,02		3,6
1800	0,10		18

Tabelle 41: Ergebnisse der deterministischen Schätzung der Aufnahme von DEHP über den Hausstaubpfad

Die durchschnittliche Aufnahme von DEHP über Hausstaub liegt nach dieser Schätzung zwischen 1,08 und 1,36 µg/kg KG und Tag (Tabelle 41). Als konservativer Schätzer sollte die hohe Konzentration mit einer durchschnittlichen Aufnahme gewertet werden. Hier ergibt sich eine Aufnahme von 5,4 bis 6,84 µg/kg KG und Tag, je nachdem ob der Median oder der arithmetische Mittelwert für die Schätzung verwendet wird. Letzterer dürfte eine leichte Überschätzung ausmachen. Eine Schätzung, bei der die beiden oberen Perzentilen von Aufnahme und Gehalt verwendet werden, erscheint für langfristige Aufnahmen nicht wahrscheinlich, ist aber kurzfristig durchaus realistisch. So können einmalig auch Aufnahmen von bis zu 18 µg/kg KG und Tag vorkommen.

6.11.5 Deterministische Schätzung DINP

Über DINP in Hausstaub existieren vergleichsweise deutlich weniger Informationen als über DEHP. Neben Angaben aus dem Kinder-Umwelt-Survey haben in der letzten Zeit nur Fromme et al. (persönliche Mitteilung) Messergebnisse vorgelegt, die in Bayerischen Haushalten erhoben wurden. Die Ergebnisse dieser beiden Studien sind im Anhang dargestellt. Sie sind nur bedingt vergleichbar, da die Zahl der untersuchten Proben sehr unterschiedlich ist. Die Konzentrationen des KUS sind im mittleren Bereich etwas niedriger als die von Fromme et al. gemessenen Werte.

Die statistischen Kenngrößen der Messwerte des KUS sind in Tabelle 42 enthalten, die von Fromme et al. angegebenen Werte liegen auch hier mit 224 (Mittelwert) und 155 µg/g (Median) etwas höher.

DEHP-Konzentration im Hausstaub [µg/g]	Hausstaub-Aufnahme [g/d]	Körpergewicht [kg KG]	DINP-Aufnahme [µg/(kg KG d)]
110 (Median)	0,02 (MW)	10	0,22
110	0,10 (konservativ)	10	1,1
172,9 (MW)	0,02		0,346
172,9	0,10		1,73
560 (95. Perzentil)	0,02		1,12
560	0,10		5,6

Tabelle 42: Statistische Kenngrößen der im KUS gemessenen DINP Konzentrationen und daraus ermittelte Ergebnisse der deterministischen Schätzung der Aufnahme von DINP über den Hausstaubpfad

Die durchschnittliche Aufnahme von DINP über Hausstaub liegt nach dieser Schätzung zwischen 0,2 und 0,35 µg/kg KG und Tag. Für den konservativen Schätzer ergibt sich, in Analogie zu DEHP, eine Aufnahme von 1,1 bis 1,7 µg/kg KG und Tag. Die für DEHP gemachten Feststellungen hinsichtlich der Unsicherheiten und der damit verbundenen Überschätzungen gelten auch für DINP.

6.11.6 Probabilistische Schätzung DEHP

Drei Szenarien/Modelle wurden für die probabilistische Schätzung eingesetzt, 1. eine Dreiecksverteilung, in der die Werte als deterministische Größen (0, 20, 100) formuliert wurden, 2. eine Dreiecksverteilung, in der die Werte gemäß den angegebenen Schwankungsbreiten der Aufnahmeschätzer im AUH-Bericht (1995) als Gleichverteilungen (0,[20-100],[100-500] und 3. eine kumulative Verteilung, in der die Punkte nach Finley definiert wurden (Tabelle 43).

Szenario 1	Aufnahme von Hausstaub, Triangulär 1	RiskTriang(0;20;100)
Szenario 2	Aufnahme von Hausstaub, Triangulär 2	RiskTriang(0,Riskuniform(20;100);Riskuniform(100;500))
Szenario 3	Aufnahme von Hausstaub, Kumulativ	RiskCumul(0;0;16;45;110):(0,05;0,25;0,5;0,75;0,95) ¹⁴
	DEHP Konzentration im Hausstaub	RiskLoglogistic(0;538,46;2,5778)
	Körpergewicht	RiskLogNorm(10,42;1,36) ¹⁵

Tabelle 43: Annahmen für die probabilistische Schätzung der Aufnahme von DEHP über Hausstaub bei Kindern

Es wurden jeweils 100 Simulationen mit je 500 Iterationen durchgeführt. Abbildung 38 zeigt die Verteilungskurven, jeweils für die 30., 60. und 90. Iteration.

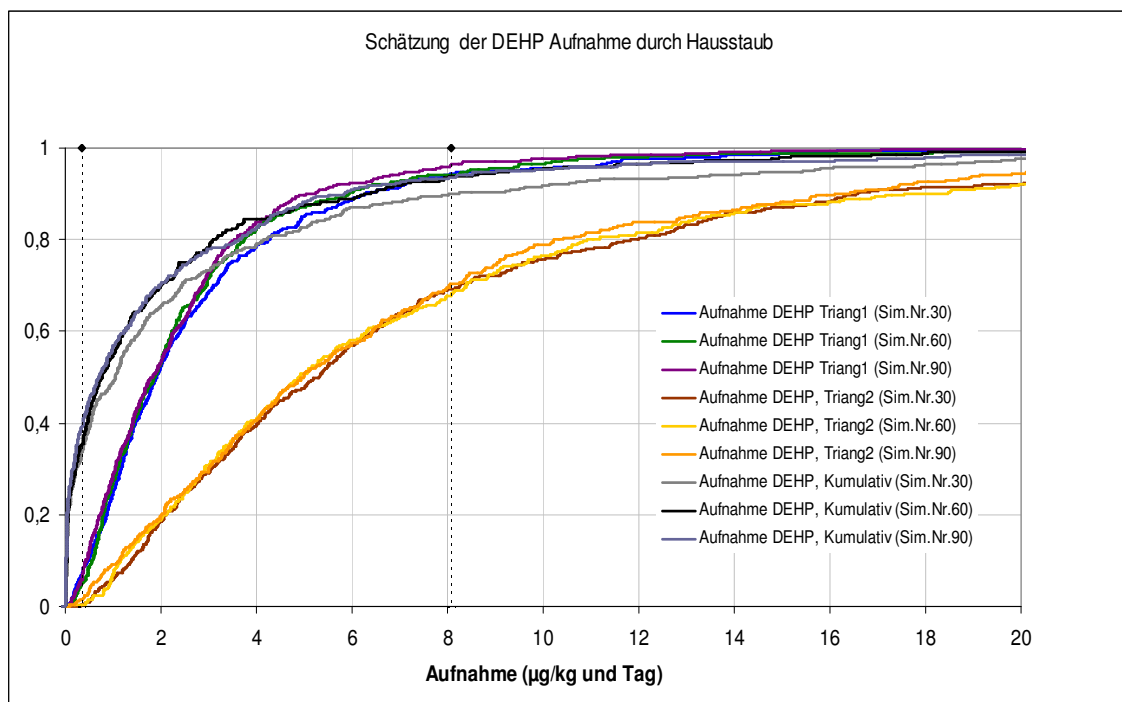


Abbildung 38: Probabilistische Schätzung der Aufnahme von DEHP über den Hausstaubpfad

¹⁴ Als Verteilung der Konzentration von DEHP im Hausstaub wurde die beste Anpassung an die Messdaten verwendet.

¹⁵ Das Körpergewicht wurde gemäß den Angaben im AUH Bericht für Mädchen im Alter von 1,5 Jahren eingesetzt.

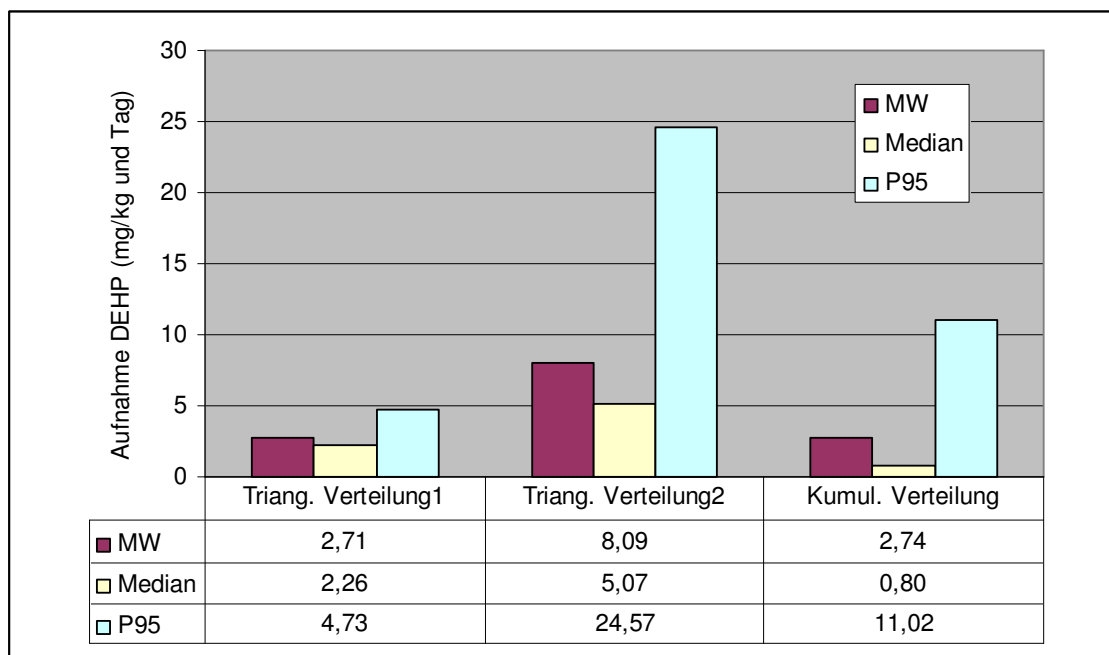


Abbildung 39: Statistische Kenngrößen der Ergebnisse aus 100 Simulationen mit 500 Iterationen der Verteilungen von Hausstaubkonzentrationen und Aufnahmedaten für die drei angegebenen Szenarien

Die statistischen Kenndaten der Aufnahmeschätzung sind in Abbildung 39 dargestellt. Jeder Schätzwert wird durch einen Median, Mittelwert und ein 95. Perzentil charakterisiert, die sich aus den 100 Simulationen mit je 500 Iterationen ergeben. Die Verwendung der empfohlenen Aufnahmewerte aus dem AUH-Bericht (Verwendung der Dreiecksverteilung Triang1) ergibt einen mittleren Schätzer von 2,26 für den Median, 2,71 für den Mittelwert und 4,73 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$ als 95. Perzentil. Die Unsicherheit dieser Schätzung bewegt sich damit in einer relativ engen Bandbreite. Die Verwendung des „konservativen“ (500 mg/Tag) Aufnahmeschätzers erhöht das Schätzergebnis. Darüber hinaus aber spiegelt sich als Bandbreite dieser Schätzung die Unsicherheit der Annahmen wieder.

Die Definition der Aufnahmewerte als kumulative Verteilung ergibt im unteren Bereich einen geringeren Schätzwert, durch die stärkere Rechtsverschiebung dieser Verteilung ergibt sich für den Median ein geringerer Wert, für den Mittelwert aber ein ähnliches Ergebnis wie für die Dreiecksverteilung 1.

Das Ergebnis der probabilistischen bestätigt das der deterministischen Schätzung, beleuchtet aber gleichzeitig auch die mit der Schätzung verbundenen Unsicherheiten, die in den Annahmen der Hausstaubaufnahmewerte begründet sind.

Im Durchschnitt ist mit einer Aufnahme von DEHP durch Hausstaub in einer Größenordnung zwischen 1,0 und 5,0 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag zu rechnen. Deutlich höhere Aufnahmen sind kurzfristig möglich.

6.11.7 Probabilistische Schätzung DINP

Die probabilistische Schätzung der Aufnahme von DINP über den Hausstaub wurde analog der Aufnahmeschätzung für DEHP vorgenommen.

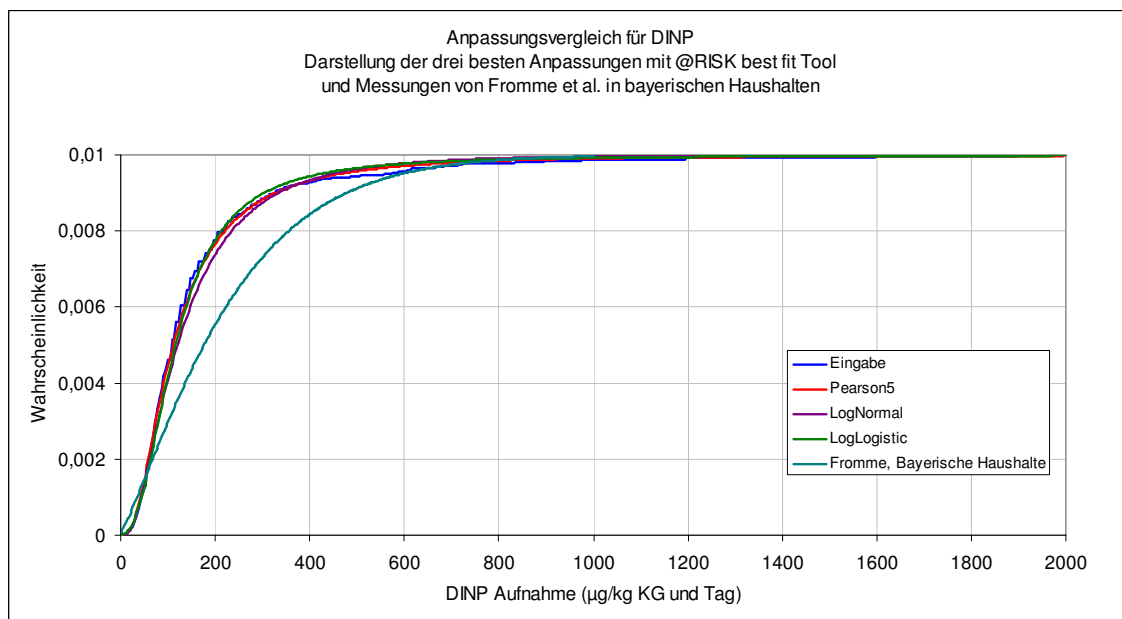


Abbildung 40: Messergebnisse von DINP in Hausstaubproben, ermittelt im Kinder-Umwelt-Survey (n = 600) und in bayerischen Haushalten von Fromme et al. 2004 (n = 34)

Für die probabilistische Schätzung der Aufnahme von DINP durch Hausstaub wurde die angepasste Verteilung (Abbildung 40) mit den oben beschriebenen Daten zur Aufnahme von Hausstaub verwendet.

Wie bei DEHP wurden jeweils 100 Simulationen mit je 500 Iterationen durchgeführt. Abbildung 41 zeigt die Verteilungskurven, jeweils für die 30., 60. und 90. Iteration.

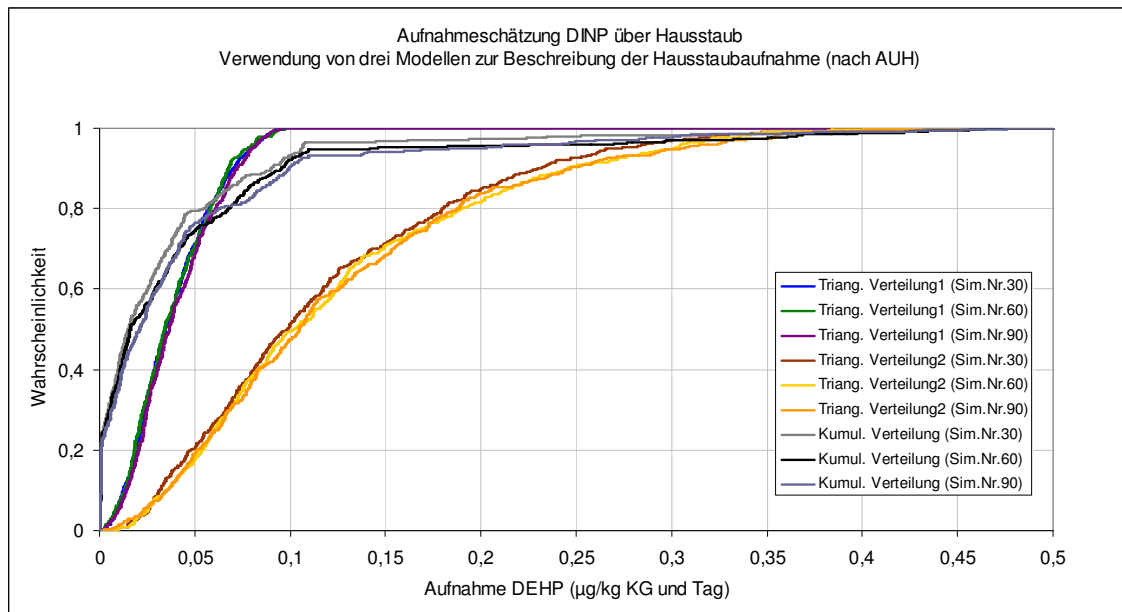


Abbildung 41: Probabilistische Aufnahmeschätzung für DINP über Hausstaub

Die statistischen Kenndaten der Aufnahmeschätzung sind in Abbildung 42 dargestellt. Wie beim DEHP, wird jeder Schätzwert durch einen Median, Mittelwert und ein 95. Perzentil charakterisiert, die sich aus den 100 Simulationen ergeben. Die Verwendung der empfohlenen Aufnahmewerte aus dem AUH-Bericht ergibt einen mittleren Schätzer von 0,037 für den Median, 0,04 für den Mittelwert und 0,08 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$ als 95. Perzentil. Hier liegt eine noch geringere Bandbreite als beim DEHP vor.

Die Definition der Aufnahmewerte als kumulative Verteilung ergibt im unteren Bereich einen geringeren Schätzwert, durch die stärkere Rechtsverschiebung dieser Verteilung ergibt sich für den Median ein geringerer Wert, für den Mittelwert aber ein ähnliches Ergebnis wie für die Dreiecksverteilung 1.

Das Ergebnis der probabilistischen bestätigt das der deterministischen Schätzung. Es zeigt aber auch die mit der Schätzung verbundenen Unsicherheiten. Diese sind durch die unsicheren Annahmen der Hausstaubaufnahmewerte begründet.

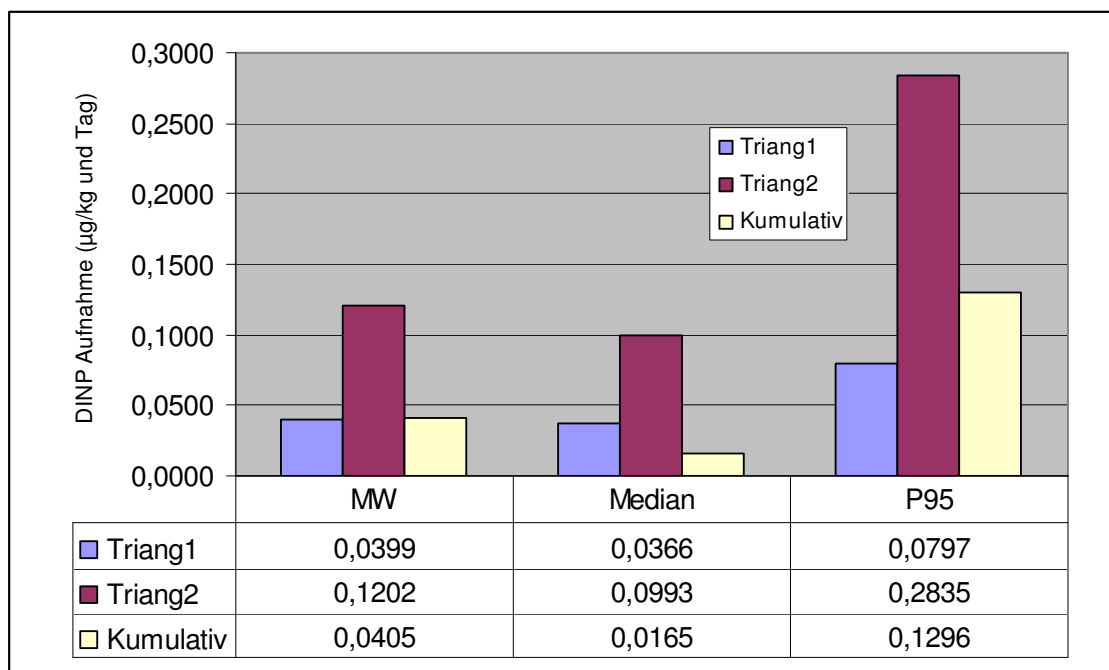


Abbildung 42: Statistik der Aufnahmeschätzung von DINP über Hausstaub, 100 Simulationen mit je 500 Iterationen

6.11.8 Unsicherheitsanalyse

Die qualitative Unsicherheitsanalyse in Tabelle 44 zeigt deutlich, dass das Ergebnis der Expositionsschätzung der Aufnahme von DEHP bzw. von DINP durch Hausstaub durch die Aufnahmewerte für Hausstaub bestimmt wird. Der Wert für die Aufnahme wird aus verschiedenen Tracer-Studien abgeleitet, die für die Schätzung der Aufnahme von Boden durchgeführt wurden. Die Extrapolation von Boden auf Hausstaub ist erforderlich, da keine Tracer-Studien für Hausstaub existieren, ebenso wenig wie weitere Studien, die die Aufnahme von Hausstaub quantitativ beschreiben. Aus diesem Grunde ist die deterministische Aufnahmeschätzung als höher unsicher anzusehen als die probabilistische Schätzung. Für die Aggregation der Gesamtexposition wurden die probabilistisch ermittelten Werte verwendet. Die Unsicherheit dieser Schätzungen wird als gering eingeschätzt, da sie die mittleren Aufnahmewerte stärker betonen als die eher konservativ ausgerichtete deterministische Schätzung.

Quellen der Unsicherheit			Charakterisierung der Unsicherheit			Sensitivität des Parameters
			Ausprägung	Vertrauen in Wissensbasis	Subjektivität der Entscheidung	
Expositionsszenario	Stoff	DEHP/DINP	eindeutig definierter Stoff			
	Quelle	Hausstaub	heterogenes Medium mit verschiedensten Partikeln, aber in sich konsistent	Messwerte aus dem Kinder-Umwelt-Survey	gute Datenbasis	nicht ausgewertet
	Exponierte Personen-gruppe	Kinder	Altersgruppen sind gut definiert	repräsentative Auswahl	keine eigene Auswahl, da Altersgruppen vorgegeben	nicht ausgewertet
	Menge an DEHP	Gehalte	Ergebnisse eines Messprogrammes	repräsentative Messung	kaum Einfluss auf Exposition	mittlere Sensitivität
	Hausstaub-aufnahme	Menge pro Tag	Extrapolationen von Bodenaufnahme-werten	hohe Schwankungs-breite der verschiedenen Studien	offiziell vorgeschla-gener Wert	mittlere Sensitivität
	Expositionspfad	oral	keine Unsicherheit	per definitionem	per definitionem	kein Einfluss
	Charakteri-sierung der Produkte	Kontakt-szenario	basiert auf Kontaktdaten	nicht erforderlich, da Kontaktszenario definiert	keine Bewertung	Es wird ein erheblicher Einfluss vermutet
Expositionsmodell	Konzept	Deterministisch	fixe Kombination der Modellparameter	Kombination von mittleren Konzen-trationswerten mit konservativen HS-Aufnahme-werten	kein subjektiver Einfluss	fixe Kombination der Parameter führt eher zu worst case Schätzung
		Probabilistisch	freie Kombination aller Modellparameter	bessere Schätzung des mittleren Trends	Berücksichti-gung aller Werte	Schätzung des mittleren Trends
	Algorithmus	verwendete Formel	geringe Unsicherheit	Formel ist experimentell abgesichert	vom mecha-nistischen Standpunkt beste Wahl	unter den genannten Bedingungen kein wesent-licher Einfluss der Modell-wahl auf Gesamt-ergebnis
	Korrelationen	Körpergewichte vs. HS Aufnahme	keine Korrelation berücksichtigt	Verwendung von Defaultwerten	kein subjektiver Einfluss	Korrelationen können Ergebnis verfälschen

Quellen der Unsicherheit			Charakterisierung der Unsicherheit			Ausprägung
			Ausprägung	Vertrauen in Wissensbasis		
Expositionsparameter	Körpergewicht		Altersentsprechende Gewichte (Mittelwerte mit Standardabweichung)	Datenquelle AUH	Standardgewicht	geringe Sensitivität
	Gehalte	Konzentration im HS	Repräsentative Zahl von Messungen	z. Zt aktuellste Daten	kein subjektiver Einfluss	mittlere Sensitivität
	HS Ausnahmewert	100 mg/Tag	Daten aus AUH Bericht	heterogene Datengrundlagen	kein subjektiver Einfluss	mittlere Sensitivität
Schätzergebnis	Tägliche Aufnahme von DEHP	deterministisch	entsprechend den Modellparametern	eher Überschätzung		
		Probabilistisch	entsprechend den Modellparametern	Trend zu mittleren Werten wird betont, mit gleichzeitiger Darstellung der Schwankungsbreite der Schätzung		
	Unsicherheit	Deterministisch	entsprechend den Modellparametern	der konservative Ansatz liefert wahrscheinlich eine Überschätzung		
		Probabilistisch		eher geringer, wegen Schätzung des mittleren Trends, bei Berücksichtigung der Bandbreite der Parameter		
	Sensitivität	Deterministisch		Überschätzung, Schätzergebnis kann nur für bestimmte Produktgruppen/Szenarien verwendet werden		
		Probabilistisch		realistische Schätzung, mit mittlerem Trend und einer Bandbreite, die alle wesentlichen Produktgruppen berücksichtigt		

Tabelle 44: Unsicherheitsanalyse für die Expositionsschätzung DEHP/DINP im Hausstaub
 (ocker: geringe; blau: mittlere; rot: hohe Unsicherheit)

7 Aggregation der Gesamtexposition

Unter aggregierter Exposition versteht man im Allgemeinen die Betrachtung der Exposition mit einem Stoff über verschiedene Expositionspfade (US-EPA 2001). Im hier vorliegenden Fall muss der Begriff noch erweitert werden, da der wesentliche Expositionspfad, nämlich der orale Pfad, noch weiter bezüglich der Expositionsquellen aufgeschlüsselt werden muss. Im einfachsten Fall bedeutet das ein Aufsummieren der Ergebnisse der Schätzungen der verschiedenen Quellen und Pfade. Eine Möglichkeit der Aggregation ist daher in diesem Falle, die jeweils wesentlichen Quellen zu betrachten, nämlich die Aufnahme von Phthalaten über den Verzehr von Lebensmitteln und die durch den Kontakt mit Produkten des täglichen Lebens. Diese beiden Quellen können getrennt betrachtet werden, da keine Korrelationen zwischen dem Vorkommen von DEHP in den beiden Produktgruppen erwartet werden. Für die beiden Hauptquellen der Exposition sind die drei Aufnahmepfade zu betrachten, nämlich der orale, der dermale und der inhalative Pfad.

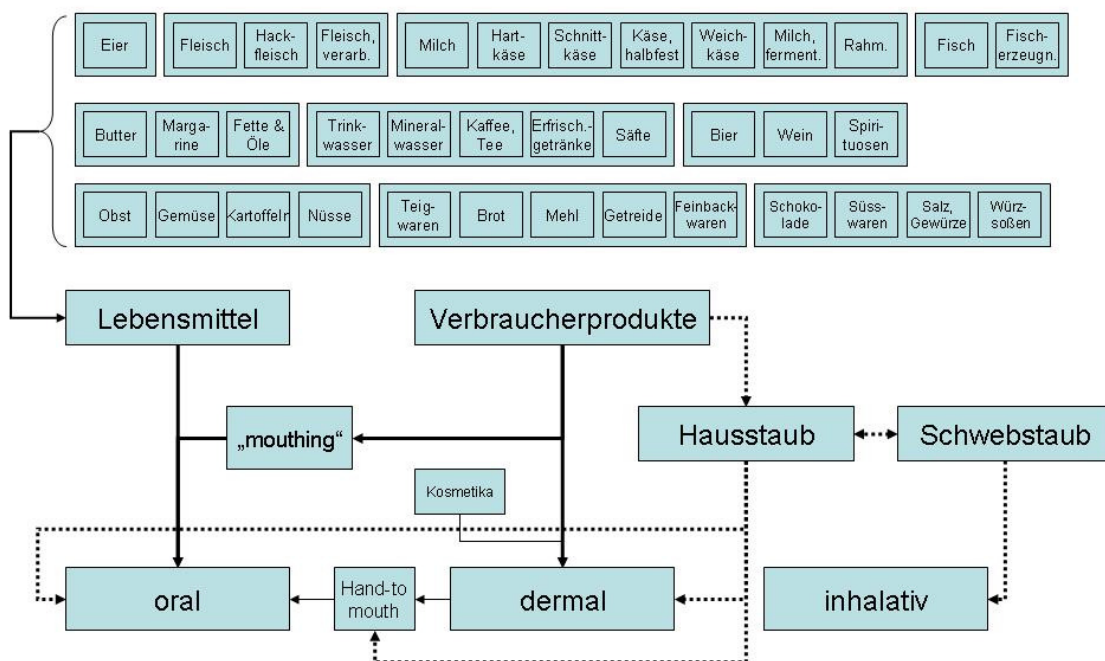


Abbildung 43: Aggregationsmodell zur Schätzung der Gesamtexposition der Bevölkerung

In der Abbildung 43 ist das Aggregationsmodell, wie es in diesem Projekt verwendet wurde, dargestellt. Den Hauptteil der DEHP-Aufnahme erfolgt über die Lebensmittel,

die auf der Grundlage der aggregierten 37 bzw. 10 Lebensmittelgruppen ermittelt wurden. Lebensmittel werden ausschließlich oral aufgenommen.

Die Anwendung von Verbraucherprodukten ist in erster Linie mit einem dermalen Kontakt verbunden, z. B. beim Tragen von Textilien und Schuhen, Greifen von Gegenständen mit den Händen oder Anwendung von Kosmetika. Diese Expositionen werden nicht allein durch die Stoffkonzentration in den Produkten bestimmt, sondern vielmehr durch die Größe der Kontaktfläche, die Dauer des Kontaktes und die Migrationsrate. Die vielfach gemessenen Gehalte von DEHP und/oder DINP und anderer Phthalate in derartigen Produkten sind im Wesentlichen für die Feststellung, dass ein Kontakt – und damit eine Exposition – möglich ist, von Bedeutung. Für die Quantifizierung der Exposition kann der Gehalt nur bedingt herangezogen werden. Die während des Projektes vorgenommenen Migrationsmessungen konnten allerdings wesentlich zur Verbesserung der Datenlage beitragen.

Die Schätzung der Exposition durch Verbraucherprodukte für den Pfad Mouthing und Hausstaub steht im Zentrum der Betrachtung der Kinder im Alter zwischen sechs Monaten bis zum Schulalter. Für Kinder sind besondere Bedingungen beim Szenario zu berücksichtigen, da der Kontakt mit Verbraucherprodukten inkl. Spielwaren auch über den oralen Pfad möglich ist. Die Pfade der Exposition werden hier durch das sogenannte Mouthing, das „in den Mund nehmen“ und Kauen bzw. Lutschen an Gegenständen, Textilien und Spielzeug abgebildet. Für die damit verknüpfte Migration fehlen häufig belastbare Messdaten. Deshalb wurde auf Modellannahmen für die Expositionsschätzung zurückgegriffen.

Phthalate gelangen aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nur in geringen und daher vernachlässigbaren Mengen in gasförmiger Phase in die Raumluft. Sie werden in erster Linie partikelgebunden transportiert. Eine Sonderform des Hausstaubes ist der Schwebstaub, an dessen Partikel DEHP gebunden sein kann. Auf diesem Wege ist eine inhalative Aufnahme möglich. Da verlässliche Messwerte in der Innenraumluft existieren, kann eine Schätzung der Aufnahme erfolgen.

Die Schätzung für die dermale Aufnahme durch die Verwendung von Kosmetika hat Ergebnisse erbracht, die zumindest für bestimmte Personen relevante Aufnahmemengen erwarten lassen. In einer neuesten Publikation wurde die Migration von DEHP

in bestimmten Kosmetikverpackungen gezeigt, die auch mit einer relevanten Exposition verbunden ist. Für Verbraucher, die eine hohe Produkttreue zeigen, könnte dieser Pfad eine zusätzliche Expositionsquelle darstellen. Im Allgemeinen dürfte der Kosmetikpfad aber nur eine untergeordnete Rolle spielen, da DEHP und DINP nur noch selten in kosmetischen Produkten nachgewiesen wurden. Der direkte dermale Pfad durch Verbraucherprodukte ist auch für die Exposition Erwachsener von Bedeutung.

7.1 Exposition durch Lebensmittel

Tabelle 45 listet die Ergebnisse der Schätzung der Exposition für Kinder, Jugendliche und Erwachsenen auf. Die Vergleichbarkeit der Werte ist für die Daten aus der EsKiMo-Studie und denen der NVS II gegeben, da beide Studien mit der Dietary History-Methode erhoben wurden. Die Altersgruppen aus der NVS II wurden hier nicht noch einmal aufgeführt, da keine erkennbaren Unterschiede vorhanden sind. Auch zwischen den verschiedenen Studien sind bedeutsame Unterschiede nicht erkennbar. Interessant ist hier vor allem, dass die medianbasierten Ergebnisse stabiler sind und eine über alle Studien und Altersgruppen geringere Schwankungsbreite aufweisen. Die mittelwertbasierten Ergebnisse schwanken deutlich stärker und sind in den einzelnen Altersgruppen auch bis zum Faktor 5 höher als die Schätzungen auf der Basis der Mediane. Dieser Befund zeigt deutlich die Rechtsschiefe der Verteilung mit dem Modalwert auf der linken Seite. Aufgrund der vielen Unsicherheiten ist es demnach gerechtfertigt, für die mittlere Aufnahme von DEHP nicht einen (deterministischen) Wert festzulegen, sondern den Bereich zwischen dem median- und dem mittelwertbasierten Schätzergebnis über alle Gruppen hinweg zu verwenden. Danach beträgt die mittlere Exposition 12 bis 22 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag, wobei dieser Schätzer eine starke Rechtsschiefe aufweist.

Betrachtet man die Ergebnisse der deterministischen Schätzung, liegt die Exposition bei Kindern bis zu 5 Jahren zwischen 7 und 15 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag, bei Schulkindern und Heranwachsenden zwischen 4 und 33 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag und bei Erwachsenen zwischen 4 und 22 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag. Bei diesem Schätzer würden die mittelwertbasierten Ergebnisse auch die Ausreißer und Extremwerte der Messungen mit einbeziehen und damit den konservativen Charakter dieses Schätzwertes betonen.

Population Alter [Jahre]	Medianbasierte Schätzung [µg/kg KG d]		MW-basierte Schätzung [µg/(kg KG d)]		Anmerkung
Deterministische Schätzung der Exposition über Lebensmittelverzehr					
0,5-2 Jahre	6,48		15,14		VELS
2-5 Jahre	6,76		14,47		VELS
	Männl.	Weibl.	Männl.	Weibl.	
6 Jahre	6,83	6,19	32,61	26,96	EsKiMo
7-9 Jahre	5,88	5,34	26,06	24,06	EsKiMo
10-11 Jahre	4,45	4,11	21,29	18,78	EsKiMo
12 Jahre	5,40	5,01	28,74	29,25	EsKiMo
13-14 Jahre	4,90	4,35	25,90	23,66	EsKiMo
15-17 Jahre	4,91	4,26	24,67	21,45	EsKiMo
14-18 Jahre	4,33	3,72	11,60	9,86	NVS II
14-80 Jahre	3,61	3,54	9,50	9,12	NVS II
14-80 Jahre	3,57		9,30		NVS II (37 LM-Gruppen)
14-80 Jahre	2,76		21,89		NVS II (10 LM-Gruppen)
Probabilistische Schätzung der Exposition über Lebensmittelverzehr					
	P5	P95	P5	P95	
14-80 Jahre	10,12	10,38	13,33	21,31	37 LM-Gruppen, NVS II
14-80 Jahre	18,82	22,10	32,90	48,44	10 LM-Gruppen, NVS II

Tabelle 45: Zusammenstellung der Schätzwerte der Aufnahme von DEHP über Verzehr von Lebensmitteln bei Kindern, Jugendlichen und Erwachsenen.

7.1.1 Studiendesign und Aggregation

In dieser Untersuchung wurden drei Verzehrsstudien berücksichtigt, die hinsichtlich des Grades der Aggregation der Lebensmittel die Frage aufwerfen, in wieweit die Ergebnisse untereinander vergleichbar sind. Die VELS-Studie arbeitet mit aufgeschlüsselten Lebensmitteln, d. h. alle Lebensmittel, die im Rahmen der Befragung genannt werden, werden in ihre Grundbestandteile „zerlegt“. Für diese Grundlebensmittel wird dann die Exposition ermittelt. Dieses Vorgehen unterscheidet sich grundlegend vom Design der EsKiMo-Studie und der NVS II, die beide mit demselben Befragungsinstrumentarium erhoben wurden, dem Dietary History-Protokoll. Daneben müssen die Messungen betrachtet werden, die im Allgemeinen in bestimmten Lebensmitteln erfolgen. Dabei sind diese unterschiedlich charakterisiert, was an folgenden Beispielen aufgezeigt werden soll.

Getreide und Getreideprodukte: Hier wird für alle Lebensmittel über Rezepturen aufgeschlüsselt, wie hoch der Gehalt an Getreide oder Getreidemehlen ist. Dieses Vorgehen schließt sowohl die Betrachtung von Brot, Brötchen oder Nudeln als originäre Getreideprodukte ein wie auch eine Mehlschwitze oder Torten und Kuchen. Gleichmaßen werden die anderen Grundbestandteile aufgeschlüsselt, die ihrerseits in einer anderen Kombination von zusammengesetzten Lebensmitteln auftauchen können, z. B. Eier. Wird die Verzehrsmenge für Getreide & Getreideprodukte nach VELS mit den Konzentrationen von DEHP in Brot, Teigwaren, oder anderen LM multiplizieren, so beinhaltet diese Schätzung einen hohen Grad an Unsicherheit hinsichtlich der Vergleichbarkeit dieser Kategorien.

Die Feststellung der Verzehrsmenge von Brot, Brötchen, Nudeln oder Torten als Lebensmittel muss in diesem Sinne anders betrachtet werden, da die Messungen in den verschiedenen Lebensmitteln direkt vorgenommen wurden, die Verzehrsmengen selbst aber auf den Angaben der Grundlebensmittel basieren. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass je nach Studiendesign Ergebnisse produziert werden, die sorgfältig daraufhin untersucht werden müssen, inwieweit die Vergleichbarkeit gegeben ist. Es kann auch durchaus eine Überschneidung der Kategorien Brot/Brötchen, Teigwaren und feine Backwaren mit der Kategorie Mehl vorliegen.

Zusätzlich sind die Lebensmittelgruppen in den verschiedenen Studien unterschiedlich hoch aggregiert. In der Betrachtung der Erwachsenen-Exposition wurden 37 bzw. 10 Lebensmittelgruppen betrachtet, die EsKiMo-Studie hat 25 LM-Kategorien und die VELS-Studie betrachtet 19 LM-Kategorien.

Betrachtet man nur die Exposition von Erwachsenen auf der Basis der Daten aus der NVS II mit zwei verschieden hoch aggregierten LM-Kategorien, so stellt man fest, dass das Schätzergebnis stark vom Aggregationsniveau abhängt. Die Expositionsschätzung ergab bei den 10 LM-Gruppen einen etwa 2- bis 3-mal höheren Wert als bei den 37 Gruppen. Es wurde bereits an verschiedenen Stellen in diesem Bericht betont, dass die Kombination der verschieden hoch verzehrten und kontaminierten Lebensmittel eine zentrale Bedeutung für die Höhe des Schätzergebnisses hat.

Wie das Beispiel in der Tabelle 46 deutlich zeigt, ergibt die Kombination eines gering kontaminierten und hoch verzehrten Lebensmittels mit einem hoch kontaminierten,

aber gering verzehrten LM einzeln betrachtet, einen bestimmten Aufnahmewert. Kombiniert man beide LM, so ergibt sich eine Schwankungsbreite der Exposition, die von 10-mal geringer bis 10-mal höher reicht. Dieses einfache Rechenbeispiel zeigt die Bedeutung der Aggregation eindrucksvoll auf.

Lebensmittel	Kontamination	Verzehr	Exposition
LM 1	1	10	$1 * 10 = 10$
LM 2	10	1	$10 * 1 = 10$
LM 1 (Kont) * LM 2 (Verz)	1	1	$1 * 1 = 1$
LM 2 (Kont) * LM 1 (Verz)	10	10	$10 * 10 = 100$

Tabelle 46: Beispielhafte Aggregation zweier Produktgruppen

Man kann nun die Schlussfolgerung ziehen, dass bei einer differenzierten Darstellung der Lebensmittelgruppen ein Ergebnis zustande kommt, dass der Realität am nächsten kommt. Übertragen auf den Vergleich der verschiedenen methodischen Ansätze der Studien heißt das, dass die Verringerung der Lebensmittelgruppen im Trend eher zu einer Überschätzung führt. Selbst die hier charakterisierten 37 Lebensmittelgruppen sind teilweise (z. B. Feinbackwaren, Würzen/Würzsoßen) noch unzureichend disaggregiert, da Messdaten für die einzelnen Untergruppen fehlten.

7.1.2 DEHP und DINP in besonderen charakteristischen Konservenzubereitungen

Die aktuell vorliegenden Verzehrangaben bilden die Grundlage für die aktuelle Berechnung für den Zeitraum 2005/2006 ab. Seit 1. Juli 2008 haben sich die gesetzlichen Vorgaben für Lebensmittelverpackungen bezüglich Phthalaten geändert (EU 2007). Die Tendenz der Hersteller geht zur Verwendung von Weichmacher-Mischungen, um die spezifischen Migrationsgrenzwerte einzuhalten. DEHP und DINP werden in Deckeldichtungen kaum noch nachgewiesen (Kappenstein 2010), da diese Weichmacher hierfür nicht mehr zugelassen sind (EU 2007). Berichte zu entsprechenden Funden in Lebensmittelverpackungen sind auf Webseiten von Untersuchungsämtern nicht mehr zu finden (CVUA Stuttgart, LAVES, LGL Bayern). Beim BVL sind allerdings keine weiteren Messergebnisse zu den genannten Probenarten vorrätig (BVL 2010a). Beim Bundesweiten Überwachungsplan 2009 wurden die in 2006 und 2008 untersuchten Lebensmittel nicht mehr berücksichtigt,

sondern Kontaminanten in Papieren, Karton und Pappen und entsprechenden Lebensmitteln untersucht. DEHP und DINP werden zwar teilweise auch in diesen Verpackungsmaterialien gefunden, aber in den entsprechenden Lebensmitteln konnten die Stoffe nicht nachgewiesen werden (BVL 2010b). Die Verpackungsmaterialien enthalten vor allem Diisobutylphthalat (LGL Bayern 2010).

Dies scheint darauf hinzudeuten, dass DEHP in Lebensmittelverpackungen kein Problem mehr darstellt, konkrete Untersuchungsdaten dazu liegen hier aber leider nicht vor. Die entsprechend hohen Ergebnisse der Expositionsschätzung wären damit hinfällig.

DEHP ist für Einweggegenstände im Lebensmittelbereich nicht mehr zugelassen, nur in Mehrweggegenständen für fettfreie Lebensmittel; DINP ist für Einweg- und Mehrwegmaterialien, aber auch nur für fettfreie Lebensmittel zugelassen. Als technisches Hilfsagens sind jeweils Konzentrationen bis 0,1 % im Material zugelassen. Es gelten für DEHP bzw. DINP spezifische Migrationsgrenzwerte von 1,5 bzw. 9 mg/kg Simulanzlösemittel. „Insgesamt dürfen von einem Lebensmittelbedarfsgegenstand aus Kunststoff Stoffe auf Lebensmittel oder Simulanzlösemittel nur bis zu einer Höchstmenge (Gesamt migrationswert) von 60 mg/kg des Lebensmittels oder des Simulanzlösemittels übergehen“ (Bedarfsgegenständeverordnung).

7.2 Exposition durch Kontakt mit Kosmetika

Eine Expositionsschätzung durch Anwendung kosmetischer Mittel ist mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Es ist unbekannt, wie häufig DEHP und/oder DINP in kosmetischen Produkten vorkommen. Es existieren keine systematischen und repräsentativen Studien, sondern nur wenige sporadische Messungen, aus denen eine breite Streuung von Werten abgeleitet werden kann. Aufgrund der Höchstwerte dieser Messungen hat das CSTEE der EU Kommission einen Expositionswert von 2,54 µg/kg KG und Tag abgeleitet. Dieser Wert muss aber wegen seines konservativen Ansatzes als stark überschätzt angesehen werden. Die von Hyun Jung Koo (2002) beschriebenen Expositionsschätzungen gehen von deutlich geringeren Gehalten von DEHP in kosmetischen Produkten aus und liegen um den Faktor 10 bis 100 niedriger. Bei Verwendung einer Konzentration von 18 ml/kg ($\cong$ 18 g/kg), dem Höchstwert der

von Koo et al. gemessenen Werte, ergibt sich ein Expositionsschätzwert von etwa 0,24 µg/kg KG und Tag.

Als konservativer Schätzwert muss aufgrund der neuen Migrationsdaten der Wert von 5 für Erwachsene und 2,9 µg/kg KG und Tag für Kinder herangezogen werden.

Für die Ermittlung der Gesamtexposition kann die Anwendung von Kosmetika nur begrenzt herangezogen werden. Dies kann nur unter der Prämisse erfolgen, dass es sich um einen sehr konservativen Ansatz handelt, der nicht verallgemeinert werden kann und nur für individuelle Bedingungen angewendet werden kann. Der CSTEE-Wert würde damit etwa eine gleiche Größenordnung einnehmen wie die Aufnahme durch Lebensmittel, was als unrealistisch erscheint.

7.3 Exposition durch Mouthing-Verhalten

Aufgrund der im Projekt erzeugten neuen Messungen konnte die Schätzung von einem hypothetischen Modell (vergl. Präsentation auf Workshop) auf eine realistische Ebene geführt werden. Das Mouthing-Verhalten hat sich dabei neben dem Lebensmittelpfad als wesentlich herausgestellt.

7.4 Dermale Exposition durch Verbraucherprodukte

Das Schätzergebnis der direkten dermalen Exposition hat Ergebnisse geliefert, die deutlich machen, dass hier ein bedeutender Eintragspfad vorliegen könnte, der einer Klärung bedarf. Einerseits wurde eine erhebliche Zahl von Produkten identifiziert, die DEHP in hohen Konzentrationen enthalten. Dabei liegen auch in Einzelfällen z. T. hohe Schätzwerte der Exposition vor. Gleichzeitig konnte aber in vielen Produkten (insbesondere Spielwaren) DEHP nicht mehr nachgewiesen werden, was als Folge des Verbotes erklärt werden kann.

7.5 Textilien

Aufgrund der geringen Konzentrationen von DEHP in Textilien und der entsprechend geringen Exposition kommt diesem Pfad eine eher unbedeutende Rolle zu.

7.6 Indirekte Exposition

Als indirekte Exposition wird die Exposition durch Aufnahme von Hausstaub und Schwebstaub behandelt.

7.6.1 Hausstaub

Die durchschnittliche Aufnahme von DEHP über Hausstaub liegt nach dieser Schätzung zwischen 1,08 und 1,36 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$. Als konservativer Schätzer sollte ein hoher Schätzwert basierend auf einem mittleren Aufnahmewert dienen. Hier ergibt sich eine Aufnahme von 5,4 bis 6,84 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$, je nachdem ob der Median oder der arithmetische Mittelwert für die Schätzung verwendet wird.

Der probabilistische Schätzwert, basierend auf drei Modellen, liegt zwischen ca. 2 und 8 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$. Die etwas größere Streuung lässt sich dadurch erklären, dass der probabilistische Ansatz stärker die Ränder der Verteilung berücksichtigt als der deterministische Ansatz.

7.6.2 Schwebstaub

Aufgrund der weiter oben durchgeführten Schätzung wird eine Exposition für DEHP durch Schwebstaub von ca. 0,065 bis 0,075 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$ für einen Erwachsenen und eine Aufnahme von ca. 0,075 bis 0,112 $\mu\text{g/kg KG und Tag}$ für Kinder ermittelt.

7.6.3 DEHP in der gasförmigen Phase

Der von Xu et al. (2009) modellierte Wert von 0,15 $\mu\text{g/m}^3$ ist aufgrund des stark hypothetischen Charakters als unsicher anzusehen. Die im steady state ermittelten Konzentrationen treten erst nach 1000 Tagen (= ca. 3 Jahre) auf, sodass eine Schätzung auf der Basis dieser Daten nicht zu einer relevanten Exposition führt.

7.7 Gesamtexposition

7.7.1 Externe Exposition

In Tabelle 47 sind die Ergebnisse der Expositionsschätzungen für die verschiedenen Quellen von DEHP aufgeführt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die einzelnen Schätzer auf verschiedenen Grundlagen beruhen. Diese unterschiedlichen Grundlagen betreffen dabei die gewählten Expositionsmodelle, die z. T. sehr stark konservativ ausgelegt sind, wie auch die Modellparameter, also die verschiedenen Variablen. Aus diesem Grunde wurde Wert darauf gelegt, dass die eingesetzten Werte möglichst die verschiedenen statistischen Ansätze (Default, Median, Mittelwerte, Verteilung) berücksichtigen, um die Spannbreite der möglichen Exposition beschreiben zu können. Das Gesamtergebnis ist allerdings als „bester Kompromiss“ anzusehen. Aus diesem Grunde ist für jeden der Schätzwerte der Grad der Unsicherheit angegeben, der sich in den jeweiligen individuellen Analysen ergeben hat.

Im Falle der Schätzung über den Lebensmittelpfad wurde eine geringe Unsicherheit ermittelt. Hier wurde trotz teilweise mangelhafter Schätzparameter mit Hilfe mehrerer Schätzverfahren ein stabiles Ergebnis ermittelt.

Neben dem Lebensmittelpfad wird der dermale Pfad durch Verwendung von Verbraucherprodukten als relevanter Eintragspfad identifiziert. In Einzelfällen muss hier auch mit hohen Expositionen gerechnet werden, z. B. bei hoher Produkttreue, häufiger Verwendung von Produkten mit hohen Gehalten. Die Schätzergebnisse können hierbei den TDI überschreiten. Die dermale Exposition durch Anwendung von Kosmetika und das Tragen DEHP-haltiger Kleidung kann dagegen eher als unbedeutend gewertet werden. Die Unsicherheit für die Aufnahmeschätzung von Kosmetika über den dermalen Pfad wird als hoch eingestuft. Zum einen ist die Datenbasis außerordentlich schmal, nur wenige positive Messungen liegen von kosmetischen Produkten vor, zum anderen wird von Vertretern der kosmetischen Industrie immer wieder betont, dass kein DEHP mehr in kosmetischen Produkten eingesetzt wird. Dies mag für die großen Firmen zutreffen, muss aber nicht für importierte bzw. aus dem außereuropäischen Ausland mitgebrachte Produkte gelten. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, ein kontaminiertes Produkt zu verwenden, äußerst gering.

	Quelle	„Realistische“ Schätzung [µg/(kg KG d)]			Konserv. Schätzung	Unsicherheit
		Kinder	Jugendliche	Erwachsene	Einzelereignisse	
Oral (inkl. Mouthing)	Lebensmittel	6,5-15,1	6-25	10,1-21,3	30	Gering
	Spielzeuge	0,6-7,0	x	x	10	Gering
	„andere“ Verbraucherprodukte	0,3-3,8	x	x	6	Gering
	Hausstaub	2,3-4,7	x	x	8	Mittel
Inhalativ	Schwebstaub	0,08-0,11	0,1	0,05-0,08	0,3	Gering
	Gasförmig, Spezialfall: Autoinnenraum	0,2	0,2	0,1	0,2	Mittel
Dermal	Textilien	0,4	0,4	0,3	0,7	Hoch
	Kosmetika	0,006-2,4	0,006-2,4	0,006-2,4	5	Hoch
	Kunststoffprodukte Spezialfall: Schuhe	4,6-10,3	3,4-9,2	2,4-6,7	20-38	Hoch
	Gesamtexposition	15-44	10-37	13-31	–	

Tabelle 47: Absolute Anteile verschiedener Expositionspfade für DEHP [µg/(kg KG d)] bei Kindern, Jugendlichen und Erwachsenen.

Die Unsicherheit über den dermalen Pfad allgemein betrifft auch Expositionen über Produkte des täglichen Bedarfs. Auf der Basis der im Projekt gemessenen Migrationsraten muss aber mit signifikanten Expositionshöhen gerechnet werden.

Dieselbe Aussage muss auch für den Pfad dermal/indirekt gelten. Dieser Schätzwert beruht auf hypothetischen Modellrechnungen und wurde mit Hilfe von Defaultwerten durchgeführt, die den konservativen Charakter der Schätzung betonen.

Die Pfade Mouthing und Hausstaub sollten gemeinsam betrachtet werden, da Hausstaubbelag auf Produkten, die in den Mund gesteckt werden, über diesen Weg aufgenommen werden können. Sie sind aus Vorsorgeerwägungen hier aber getrennt aufgeführt. Für den Pfad oral/Mouthing wird die Unsicherheit als mittel, für Hausstaub als mittel angesehen. Die Unsicherheit bei Mouthing konnte innerhalb des Projektes durch die eigenen Messungen erheblich reduziert werden. Im Falle Hausstaub ist die Unsicherheit vor allem auf die Verwendung von Defaultwerten (Hausstaubaufnahme) zurückzuführen.

Die Schätzung für den Pfad inhalativ/Schwebstaub ist mit geringer Unsicherheit behaftet. Hier findet sich aufgrund der Daten aus dem KUS eine gute Datenbasis. Die Schätzung zeigt bei Verwendung mehrerer Ansätze (deterministisch und probabilistisch) ein stabiles Ergebnis.

Der Pfad inhalativ/Gasphase ist hoch unsicher, da die Datenbasis durch eine Modellrechnung ermittelt wurde, die auf extrem lange Zeiträume ausgelegt ist und daher als unrealistisch angesehen werden muss.

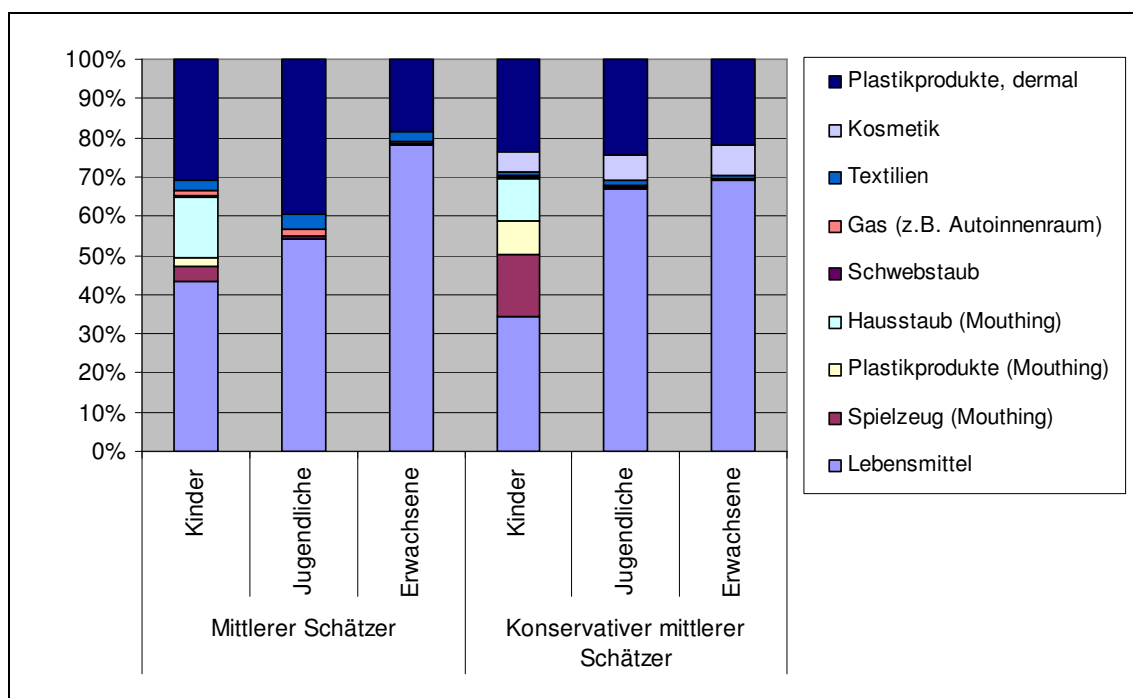


Abbildung 44: Relative Anteile verschiedenen Expositionspfade für DEHP

Die Gesamtschätzung der Aufnahme von DEHP ist allerdings als stabil anzusehen, da die unsicheren Pfade eine eher untergeordnete Rolle spielen (Abbildung 44). Haupteintragspfad ist die Exposition durch Verzehr von Lebensmitteln. Die dermale Exposition durch Tragen von Textilien liegt im Bereich von 5 % bei Erwachsenen. In dieser Darstellung sind die fakultativen Expositionen mit aufgeführt, um deren potenziellen Anteil mit aufzuzeigen. Bei Kindern treten außerdem die Pfade Mouthing und Hausstaub in den Vordergrund. Alle anderen Pfade können als unbedeutend und vernachlässigbar angesehen werden.

Die angegebenen Expositionswerte sollten nicht als feststehende Werte angesehen werden, sondern ganz im Sinne einer Betrachtung, die mehrere Möglichkeiten der Schätzung und Lösungswege nutzt. So führt die Nutzung von arithmetischen Mittelwerten und Medianen zur Darstellung eines mittleren Bereiches. Diese aggregierte Exposition ist eher als summarische Betrachtung zu verstehen. Der Bereich zwischen Median- und Mittelwertsschätzer stellt den Bereich dar, in dem sich die Werte für die deutsche Bevölkerung wahrscheinlich bewegen. Dabei schließt der auf den Mittelwerten basierende Wert auch Ausreißer mit ein, er kann damit als der konservative mittlere Schätzer, während der medianbasierte Wert als der realistische mittlere Wert zu interpretieren ist.

7.7.2 Interne Exposition

Das Umweltbundesamt hat dem BfR die individuellen Daten der Metabolitenausscheidung, die im Kinder-Umwelt-Survey gemessen wurden, zwecks Gegenüberstellung der externen und internen Exposition zur Verfügung gestellt.

Es handelt sich um 599 repräsentativ ausgewählte Kinder im Alter von 3 bis 14 Jahren, bei denen im Morgenurin die Konzentrationen von folgenden Metaboliten bestimmt wurden: 5OH-MEHP, 5oxo-MEHP, 5cx-MEPP, 2cx-MMHP, MEHP, 7OH-MMeOP, 7oxo-MMeOP, 7cx-MMeHP.

Die statistischen Auswertungen dieser Studie wurden kürzlich von Becker et al. (2009) publiziert. Für die vergleichende Expositionsschätzung ist es vor allem von Bedeutung, die im Morgenurin gemessenen Konzentrationen auf eine Ausscheidung innerhalb 24 h zu extrapolieren. Ziel dieses Vergleiches ist es, die Ergebnisse der Schätzung der äußeren Exposition angemessen einzuordnen. Die Schätzung der 24 h-Ausscheidung der DEHP-Metaboliten wurde wie folgt durchgeführt:

$$DEHP_{24h} = \frac{DEHP_{MU} * Creat_{24h}}{Creat_{MU} * KG}$$

Gl 17

Parameter	Erläuterung	Dimension
$DEHP_{24\ h}$	geschätzte Ausscheidung von DEHP innerhalb von 24 Stunden	$[\mu\text{g kg KG}^{-1} \text{ d}^{-1}]$
$DEHP_{MU}$	Summe der Konzentration der individuellen Metaboliten von DEHP im Morgenurin	
$Creat_{24\ h}$	dem Alter entsprechende Ausscheidung von Kreatinin innerhalb von 24 h in Anlehnung an das Modell von Siersbæk-Nielsen et al. 1971 geschätzt ($Creat_{24\ h} = 15,4 + (0,46 * \text{Alter (mg/24 h/kg)})$)	
$Creat_{MU}$	Konzentration von Kreatinin im Morgenurin	
KG	Körpergewicht Das Körpergewicht wurde mit 14,3 kg (AUH-Bericht) angenommen.	[kg]

Dieses Modell entspricht dem Berechnungsmodell nach Kohn et al. (2000), allerdings ohne Korrektur der Molekulargewichte. Die Schätzung der 24 h-Urinausscheidung der Metaboliten ergab für die 599 untersuchten Kinder einen Median von 4,0 und einen Mittelwert von 5,36 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag. Das 95. Perzentil dieser Schätzung ergab 11,33 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag. Nach Kohn et al. entsprechen diese Werte der täglichen Aufnahme von DEHP. Zwei der so ermittelten Werte lagen oberhalb von 50 $\mu\text{g/kg KG}$ und Tag.

Diese Schätzung der Ausscheidung der DEHP-Metaboliten ergibt verglichen mit der externen Dosisschätzung ein Verhältnis von 1:1, lässt man die erhebliche Schwankungsbreite der externen Exposition außer Acht. Das Ergebnis zeigt auch, dass die reale Exposition mit DEHP eher im unteren Bereich der Schätzung liegt.

8 Diskussion

Im Rahmen des EU-Altstoffprogrammes wurde von der EU-Kommission im Jahre 2003 eine Neubewertung von DEHP vorgelegt, aus der hervorgeht, dass die Exposition von DEHP sowohl bei Kindern als auch bei Erwachsenen unterhalb des tolerierbaren Aufnahmewertes liegt und daher keine weiteren risikomindernden Maßnahmen erforderlich seien. Dieser Auffassung hat im selben Jahr das BfR widersprochen, indem es sich auf Ergebnisse aus einer Biomonitoring-Studie von Koch et al. (2003, 2006) aus demselben Jahr stützte, der bei 85 Personen die Ausscheidung von 5OH-MEHP, 5oxo-MEHP und MEHP im 24-h Urin gemessen hatte. Aufgrund dieser Ausscheidungswerte und einem angenommenen Anteil von 25 % dieser Metaboliten an der Gesamtausscheidung wurde ein Median von 13,8 µg/kg KG und Tag bzw. ein 95. Perzentil von 52,1 µg/kg KG und Tag für eine Aufnahme von DEHP aus den verschiedenen möglichen Quellen geschätzt. Mit dem letzteren Wert wäre der TDI von 50 µg/kg KG und Tag überschritten. In späteren von Koch (2006) publizierten Ausscheidungswerten wurde eine Resorptionsrate von 60 bis 70 % gefunden. Dadurch würde sich die oben angegebene geschätzte externe Dosis von 13,8 µg/kg KG und Tag entsprechend verringern.

Während dieser Schätzwert auf Daten der sogenannten „inneren Exposition“ basiert, beruhen die Werte von Wormuth (2006a, 2006b) auf der Schätzung der externen Exposition, die durch Verwendung von Aufnahmequotienten in interne Expositionswerte umgerechnet wurden (Abbildung 45). Wormuth (2006a) schätzt die Gesamtexposition für Erwachsene, Kinder und Jugendliche. Die Ergebnisse dieser Schätzungen liegen im Mittel zwischen 2 und 12 µg/kg KG und Tag, die Maximalwerte zwischen 10 und 106 µg/kg KG und Tag (Wormuth 2006b). Ein wichtiger Hinweis aus diesen Untersuchungen ist, dass bei Erwachsenen der Lebensmittelpfad ausschlaggebend für die Aufnahme von DEHP ist, während bei Kindern auch der Hausstaubpfad und die orale Aufnahme über das Mouthing eine bedeutsame Rolle für die Exposition spielt.

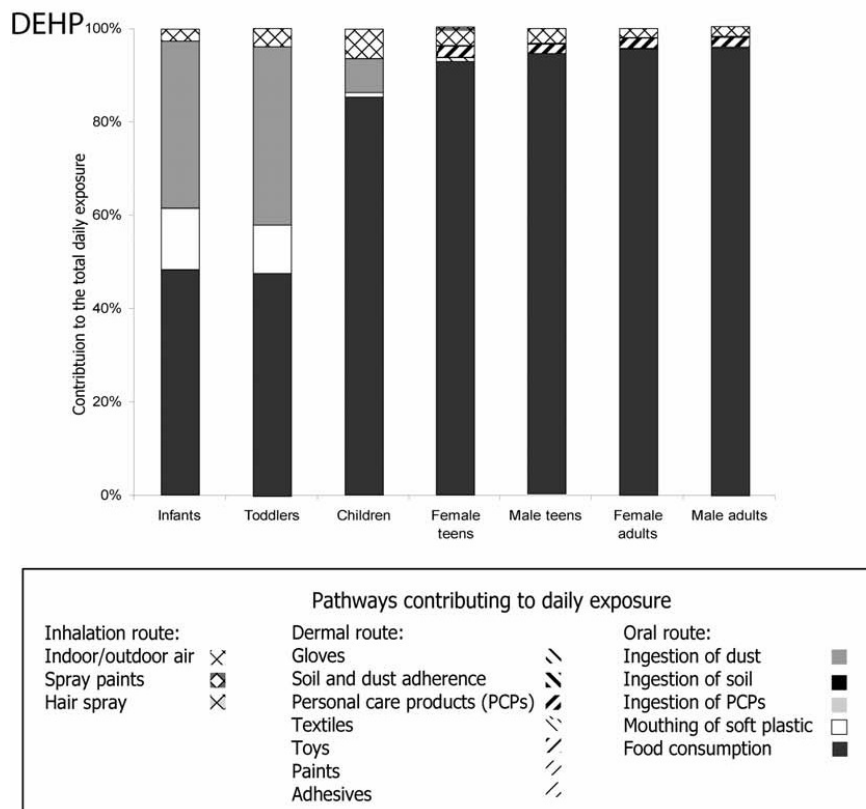


Abbildung 45: Exposition von DEHP bei verschiedenen Altersstufen und quantitative Beschreibung der Quellen (die Grafik wurde der Publikation Wormuth et al. 2006b entnommen)

Der Bericht des amerikanischen „Centers for Disease Control and Prevention“ (Calafat et al. 2006) über die Ergebnisse des HBM von DEHP-Metaboliten MEHP, MEHHP, MEOHP und MECPP im Urin verschiedener Altersgruppen stellt für die Mediane Werte von 112 µg/l bei 6- bis 11-Jährigen, was einer Ausscheidung von etwa 5 µg/kg KG und Tag (Urinausscheidung 1 l, Gewicht 20 kg) entspricht, dar. Für Erwachsene betrug die Ausscheidung 70 µg/l. Bei einer Urinausscheidung von 2 l pro Tag und einem Körpergewicht von 60 kg ergibt das eine Ausscheidung von 2,3 µg/kg KG und Tag. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ergebnisse der externen Schätzung im selben Bereich liegen und damit eine gute Übereinstimmung vorliegt.

Im selben Zeitraum veröffentlichte das Umweltbundesamt (Becker et al. 2009) Messungen der Ausscheidung von DEHP Metaboliten bei Kindern. Der Median der Summe von MEHP, 5OH-MEHP und 5oxo-MEHP betrug 76 µg/g Kreatinin und das 95. Perzentil 312 µg/g Kreatinin. Bezieht man diese Werte auf die tägliche Ausscheidung von Kreatinin, so ergeben sich Werte von 1,3 bis 1,6 für den Median und 5,2 bis

6,5 µg/kg KG und Tag für das 95. Perzentil. Wichtig hierbei ist der Befund, dass der mittlere Wert der Metabolitenausscheidung nach wie vor ähnliche Ausmaße erreicht wie die Ergebnisse aus dem Jahre 2003. Die Schätzung der 24-h Ausscheidung durch Bezug auf die Ausscheidung von Kreatinin ergaben hier mittlere Werte von 4 bis 15 µg/kg KG und Tag. Die Autoren machen darauf aufmerksam, dass von den 599 untersuchten Kindern insgesamt 11 den HBM I Wert von 500 µg/l überschritten haben. Aufgrund der hier gefundenen Ergebnisse der externen Expositionsschätzung lassen sich diese Befunde nur teilweise erklären. Die Frage nach möglichen methodischen Gründen für diese Diskrepanz wird weiter unten diskutiert.

Festzuhalten ist, dass DEHP selbst eine kurze Halbwertszeit hat, die sich auf ungefähr 4 bis 6 Stunden beläuft. Die der Metaboliten liegen etwas höher. Für die Bewertung der Messungen der Konzentrationen im Morgenurin als Maß für eine interne Exposition spielen diese Fakten aber eine große Rolle. Dabei ist es von Bedeutung, dass die Exposition vor dem Hintergrund eines Gleichgewichtes (steady state) betrachtet werden muss. Dass bedeutet, dass Zufuhr (= externe Dosis) und Ausfuhr (= Ausscheidung im Urin) im Gleichgewicht stehen. Für DEHP gilt aufgrund der hier gefundenen Ergebnisse, dass die externe Dosis einer deutlichen Tag-zu-Tag Schwankung unterliegt, sodass ein Gleichgewicht bei der kurzen Halbwertszeit nicht erreicht werden kann. Außerdem ist dabei von Bedeutung, wann die Exposition mit DEHP-haltigen Produkten erfolgte. Da Morgenurin gesammelt wurde, müssten sich z. B. Expositionen vom Vormittag geringer in der Ausscheidung niederschlagen als solche vom Abend. Aus diesem Grunde sollten für die Beurteilung der chronischen Toxizität nur Werte verwendet werden, die die Ausscheidung über 24 Stunden beschreiben. In diesem Zusammenhang sollte auch die Aussage von Hays (2010) gesehen werden, dass bei Stoffen mit kurzen Halbwertszeiten und unregelmäßiger Aufnahmefrequenz hohe Variabilitäten der Konzentrationen zu erwarten sind. Diese Aussage unterstützt die Annahme, dass bei einem Stoff wie DEHP größere Schwankungen eher die Regel als die Ausnahme sind.

Diese sich zum großen Teil ergänzenden, teilweise aber auch widersprechenden Daten geben nach wie vor Anlass zur Besorgnis, da keine neuen Daten zur Exposition vorliegen. Die Schätzungen von Wormuth et al. (2006a, 2006b) weisen allerdings einen Trend zu geringeren Werten auf. Diese Schätzungen beruhen im Gegensatz zu denen

aus dem KUS bzw. von Koch et al. (2003, 2006) auf einer Schätzung der externen Exposition, werden aber in interne Expositionswerte extrapoliert. Es ist allgemein geläufig, dass die Schätzungen der externen Exposition in der Regel höhere Werte ergeben als die Schätzungen auf Grund der HBM-Daten.

Ein weiterer Grund für eine neue Schätzung der Aufnahme von DEHP liegt darin, dass mit der Neuen Nationalen Verzehrsstudie II aktuelle Daten zum Verzehr von Lebensmitteln in der deutschen Bevölkerung vorliegen. Mit den Daten der VEL-Studie, der EsKiMo-Studie und den NVS II-Daten ist es möglich, für alle Altersgruppen eine umfassende Übersicht über die Exposition mit DEHP durch Lebensmittel zu erstellen.

Viele der DEHP-Gehaltsmessungen in Lebensmitteln sind älteren Datums. Nach 2000 wurde die Analytik von DEHP weiter verfeinert, so dass erheblich spezifischere und empfindlichere Messungen heute möglich sind. Aus diesem Grunde wurde versucht, Datenlücken zu schließen. Diese Datenlücken beziehen sich hauptsächlich auf fehlende oder nicht aktuelle Messwerte in Lebensmitteln. Daneben steht aber auch die Frage nach der Freisetzung von DEHP aus Verbraucherprodukten im Fokus. Aus den verschiedenen nationalen Überwachungsprogrammen liegt eine Vielzahl von Gehaltsbestimmungen für die regulierten Verbraucherprodukte vor. Diese Angaben sind aber für Expositionsschätzungen nahezu unbrauchbar, da in den bisher durchgeführten Studien keine Korrelation zwischen Gehalten von DEHP in den Produkten und der Migrationsrate gefunden werden konnte. Die Schätzungen der DEHP Aufnahme aufgrund dieser Daten wurde daher mit sehr konservativen und breit angelegten Modellen vorgenommen.

8.1 Ziel der erneuten Bewertung der Exposition mit DEHP (und DINP)

Das Ziel der hier vorgelegten Expositionsschätzung ist, ein möglichst aktuelles und repräsentatives Bild von der Belastung der deutschen Bevölkerung zu zeichnen. Das bedeutet, dass eine Exposition geschätzt werden muss, die die täglichen Kontakte mit weichmacherhaltigen Produkten über längere Zeiträume betrachtet. Es handelt sich hierbei um die Exposition mit Lebensmitteln und um die direkte und indirekte Exposition durch Produkte des täglichen Lebens, die zu einem wesentlichen Anteil

durch die Hausstaubaufnahme charakterisiert wird. Hausstaub ist in diesem Zusammenhang nur das Transportvehikel und nur für die Exposition von Kindern relevant. Andere Quellen, die außerdem betrachtet wurden, sind durch das Tragen von Textilien und durch den direkten dermalen Kontakt mit Kunststoffgegenständen charakterisiert. Der Kontakt mit kosmetischen Erzeugnissen wurde in der jüngst publizierte Studie von Amberg-Müller et al. (2010) beschrieben. Dabei wurde gezeigt, dass Phthalate über die Verpackung in die Kosmetika gelangen und so zur Exposition führen. Ebenfalls kann die dermale Exposition durch Verbraucherprodukte eine Rolle für die Exposition spielen.

8.2 Datenlage

Die Daten, die hinsichtlich ihrer Repräsentativität und vom Umfang her als „gut“ bezeichnet werden können, sind die Verzehrsdaten aus der Nationalen Verzehrsstudie. Diese Studie wurde zwar stärker im Hinblick auf Ernährungsfragen durchgeführt (Zufuhr von Energie, Fett, Eiweiß, Kohlenhydrate), liefert aber auch Daten, die zur Expositionsschätzung herangezogen werden können. Komplexere Fragen, z. B. nach verschiedenen Arten der Zubereitung und der Lagerung liefert die Studie nicht, ebenso wenig wie Informationen über spezielle Lebensmittelzubereitungen (Handelsmarke), die z. B. für die Frage der Verpackungen eine wichtige Grundlage darstellen würden.

Die Datenlage der Kontaminationen von Lebensmitteln mit DEHP und DINP muss generell als schlecht bewertet werden. Ein großer Teil besteht aus zufällig im Rahmen verschiedener Fragestellungen gemessener Konzentrationen und ist daher nicht als repräsentativ zu bewerten. Mangels validerer Daten wurden sie dennoch in diesem Projekt herangezogen. Weitere Daten über Lebensmittelkontaminationen stammen aus risikoorientierten Messungen.

Im Bereich der Lebensmittelkontaminationen hat das BfR mehrfach darauf hingewiesen, dass mehr repräsentative Messungen von Kontaminanten in Lebensmitteln erforderlich sind. Im Allgemeinen deutschen Lebensmittel-Monitoring werden pro Jahr etwa 3500 Proben gemessen. Für repräsentative Aussagen sind etwa 100 Proben erforderlich, um einen Mittelwert und 200 Proben um das 95. Perzentil ausreichend beschreiben zu können. Aufgrund von Kapazitätsproblemen ist nur eine geringere Probenzahl verfügbar. Mit Hilfe von Unsicherheitsanalysen ist die Aussage-

kraft der Schätzung zu bewerten. Diese Tatsache ist ein wesentlicher Grund dafür, dass in dieser Studie neben der reinen Schätzung der Exposition auch auf Fragen der Unsicherheit eingegangen wurde.

Informationen über Gehalte in Verbraucherprodukten können auch über die Kontrollen erhalten werden, die auf Grund der regulativen Vorschriften durchgeführt werden. Diese Messungen sind für Fragen der Expositionsschätzung aber nur bedingt nützlich, da die DEHP (DINP)-Gehalte z. B. in Kinderspielzeug nichts über deren Freisetzung aussagen. Die Freisetzung ist aber evident für die Expositionsschätzung um Unsicherheiten bei der Schätzung zu minimieren. Daher sind zukünftige Migrationsstudien zu empfehlen.

Für die Zukunft sollte das aber auch bedeuten, dass Entscheidungen hinsichtlich der Auswahl der Stoffe stärker vom Aspekt der Repräsentativität der Daten getroffen werden. Sollen mit den vorhandenen Ressourcen möglichst viele Stoffe untersucht werden, so ist das nur auf Kosten der Repräsentativität der Daten möglich.

8.2.1 Konsequenzen der Datenlage auf die Modellierung der Exposition

In der vorliegenden Studie zur Schätzung der Exposition der Bevölkerung in Deutschland wurden sehr unterschiedliche Modellkonzepte verwendet. Die Gründe hierfür liegen in der Heterogenität der Daten, die damit einen erheblichen Einfluss auf die Charakterisierung der Szenarien und die Wahl der verwendeten Modelle haben. Dieselben Gründe gelten für die statistische Charakterisierung der Daten. Für die dauerhafte (chronische) Exposition über den Verzehr von Lebensmitteln, den intendierten und nicht-intendierten oralen Kontakt und der indirekten Exposition durch Staub wurden deterministische und probabilistische Modelle verwendet, um die Variabilität der Exposition ausreichend beschreiben zu können. Aufgrund der geringen Zahl von gemessenen Werten ist dies teilweise nicht erfüllt, im Gesamtzusammenhang werden aber stabile Schätzungen erreicht. In den Unsicherheitsanalysen wird daher auch die Tatsache, dass eine akzeptable Verteilung mit entsprechenden statistischen Kenndaten angepasst werden kann, als Kriterium für Unsicherheit gewertet.

Das Grundkonzept für die Modellierung der Aufnahme von DEHP (und DINP) durch Verzehr von Lebensmitteln beruht auf zwei statistischen Verfahren. Zum einem wird eine Schätzung durchgeführt, die auf mittleren Werten (Median und arithmetischer Mittelwert) für die Kontamination und dem arithmetischen Mittelwert des Verzehrs der Lebensmittel beruht. Zum anderen wird für jede der 37 identifizierten Lebensmittelgruppen eine verteilungsbasierte Schätzung durchgeführt. Hierzu wird für jeden Parameter (Kontamination und Verzehr/Körpergewicht) eine Verteilung abgeleitet. Das Produkt aus beiden ergibt den Expositionsschätzer, dessen Variabilität durch 5. Perzentil, Median, Mittelwert und 95. Perzentil beschrieben wird. Dadurch, dass 100-mal 500 Iterationen durchgeführt werden, können die Vertrauensintervalle, dargestellt durch 5. und 95. Perzentile, für diese statistischen Kenngrößen angegeben werden.

Dasselbe Verfahren wird für die Aufnahme von Hausstaub vorgenommen. Hierzu werden Verteilungen der aktuellen Daten des Kinder-Umwelt-Surveys abgeleitet. Als Parameter für die Hausstaubaufnahme werden die vom AUH vorgeschlagenen mittleren und konservativen Werte verwendet. Aus diesen Daten wird eine Verteilung der Aufnahme von DEHP (DINP) durch Hausstaubaufnahme ermittelt. Dasselbe Vorgehen wird für die inhalative Aufnahme von DEHP über Schwebstaub und für die Schätzung der Aufnahme von DEHP (DINP) durch Mouthing vorgenommen.

Für die Aufnahme von DEHP (DINP) über die Verwendung von kosmetischen Produkten und das Tragen von Textilien wurden parallel mehrere einfache konservativ ausgelegte Modelle verwendet, die im Rahmen der REACH-Verordnung angewendet werden. Die Betrachtung der unterschiedlichen Ergebnisse gibt die mögliche Schwankungsbreite der Exposition an, es werden aber auch die Grenzen der Modellschätzung aufgezeigt. Die hierdurch ermittelten Expositionen, die überwiegend auf der Anwendung von Default-Werten beruhen, beschreiben die möglichen Grenzen der Exposition (van Engelen et al. 2007).

Bei nahezu allen Schätzungen wurde versucht, durch Anwendungen mehrerer Modelle (Textilien) oder Modellansätze (deterministisch und probabilistisch) ein stabiles und interpretierbares Ergebnis zu produzieren.

8.2.2 Vergleich mit Ergebnissen anderer Studien

In dieser Studie werden Expositionsschätzer ermittelt, die ähnliche Resultate liefern wie die bisher publizierten Studien.

Die Studien, in denen die externe Dosis von DEHP geschätzt wurde, zeigen vergleichbare Ergebnisse. Die Unterschiede können darauf zurückgeführt werden, dass zum Teil unterschiedliche Datenbasen verwendet wurden. Die Studie von Bosgra et al. (2005) basiert auf standardmäßig formulierten logNormal-Verteilungen, deren Variablen aus dem EU Risk Assessment Report abgeleitet wurden. Dieses Verfahren geht stark simplifiziert von der Vorstellung aus, dass alle Verteilungen gleich definiert werden können, was prinzipiell richtig ist, aber eher als „Default“-Modell gestütztes Vorgehen bezeichnet werden muss. Aus diesem Grunde ist die Schwankungsbreite geringer als in dieser Studie. Einige Szenarien, die in der vorliegenden Studie berücksichtigt wurden, kommen bei Bosgra et. al. (2005) nicht vor.

	LM-Pfad	HS-Pfad	Mouthing	Dermal	Gesamt
	[µg/(kg KG d)]				
Diese Studie (Kinder)	~ 5 (Median) ~ 25 (MW)	2-7	3,5-12	Bis 10 (MW)	Max. 25 Max. 44
Diese Studie (Erwachsene)	10.1, 10.4 Median 13,3-21,3 MW 27,3-29,7 P95			Bis 6,7 (MW)	11,0-25,5 (MW)
Bosgra et al. (2005)	4,09				4,29
Wormuth et al. (2006b)	7,22	ca. 6			7,42
Kinder-Umwelt-Survey (2003/06)					5,6 (MW) 11,33 (P95)
Koch (2006)					4,8 (Median) 16,7 (P95)
Calafat & McKee (2006)*					~ 5-7 (GM) ~15-30 P95
Fromme et al., (2007b)					2,43 (Median) 3,95 (P95)

Tabelle 48: Vergleich einiger Ergebnisse der vorliegenden Studie mit anderen Studien (Schätzungen der externen und internen Exposition). Die Daten sind teilweise für Altersgruppen zusammengefasst und geben ungefähre Werte an. *) Urinausscheidung

Weitere Ursachen für die Unterschiede sind in der Verwendung unterschiedlicher Verzehrsdaten zu sehen, wobei die homogeneren Basen in den Daten der NVS II und der niederländischen Verzehrsstudie gesehen werden können. Wormuth (2006a, b) hat für seine Schätzungen unterschiedliche Verzehrsdaten aus mehreren Ländern verwendet.

Niedrige Aufnahmewerte verzeichnen Fromme et al. (2007b) in einer Duplicate Diet-Studie mit 50 Probanden. Hier wurde eine gute Übereinstimmung der geschätzten Aufnahmedaten mit der Ausscheidung im Urin gefunden.

Aus der Darstellung in Tabelle 48 geht hervor, dass die Schätzung der Exposition auf der Basis der HBM Messungen gut mit denen der äußeren Exposition übereinstimmt. Da das UBA dem BfR die Primärdaten aus dem Kinder-Umwelt-Survey zur Verfügung gestellt hat, schließt die hier präsentierte Auswertung die bisher publizierten Auswertungen (z. B. Becker et al. 2003) ein. Sie berücksichtigt die individuellen Körpergewichte und erlaubt so eine auf das Körpergewicht bezogene Auswertung. Auch die weiteren aus der Literatur zitierten Studien ergeben vergleichbare Ergebnisse. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass den Schätzungen der internen Exposition, gemessen durch die Ausscheidung der Metaboliten im Urin, Unsicherheiten unterliegen, die eine Unterschätzung der Exposition bedingen. Diese gemeinsame Betrachtung verschiedener Studienergebnisse dient daher ausschließlich dem Zwecke der Einordnung der hier vorgenommenen Schätzung. Weitere bekannte Studien zur Ausscheidung von DEHP Metaboliten im Urin ergaben ebenfalls Ergebnisse, die im hier angegebenen Bereich liegen.

Die Schätzung der internen Exposition bildet dabei lediglich die Gesamtaufnahme ab, ohne die Quellen zu identifizieren. Daher kann sie für Risikomanagementoptionen nur bedingt herangezogen werden.

In der vorliegenden Studie wurde aus toxikologischen Gründen der Schwerpunkt auf die mittlere Exposition und die Beschreibung ihrer Grenzen gelegt. Die Berechnung eines 95. Perzentils der Gesamtexposition ist nur möglich, wenn alle Quellen und deren Variablen in die Simulation eingehen. Auf diese Art der Simulation wurde aufgrund der heterogenen Datenlage verzichtet. Die Überschätzung der Exposition in diesem Projekt sollte eher auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass teilweise breit

angelegte und damit stark konservative Szenarien und entsprechende Modelle angewendet wurden.

In den Messprogrammen wurden in einigen Lebensmitteln hohe Mengen an DEHP und DINP festgestellt. Da es sich bei den jeweiligen Lebensmitteln um selten verzehrte handelt, wurden diese nicht in die Gesamtsumme aufgenommen. Hierfür wurden bereits toxikokinetische Gründe genannt (Kapitel 5.4.3.11). Es müssen darüber hinaus auch weitere methodische Gründe erörtert werden, die gegen eine Berücksichtigung dieser Werte sprechen. Das Dietary History-Ernährungsprotokoll ist darauf angelegt, die mittlere Lebensmittelaufnahme zu erfassen. Aus diesem Grunde werden alle Angaben zum Verzehr auf eine gleichmäßige tägliche Aufnahme über einen Monat hin gemittelt. Ein einzelner hoher Wert würde in diesem Fall z. B. über einen Monat gemittelt eine tägliche Aufnahme von jeweils einem Dreißigstel der tatsächlich aufgenommenen einmaligen Menge ergeben. Bei den hier ermittelten hohen Mengen kann das sogar eine relevante tägliche Mehrbelastung ergeben, die aber real nicht vorhanden ist. Ein solches Vorgehen würde das Ergebnis verfälschen. Auch eine gleichzeitig hohe dermale Exposition könnte die Fälle der Überschreitung des TDI erklären. Eine dauerhafte gleichzeitige hohe Exposition durch dermale Belastung und durch hohe Aufnahme über Lebensmittelverzehr erscheint aber eher unwahrscheinlich. Darüber hinaus fallen die entsprechenden Produkte inzwischen unter ein Verbot.

Für die toxikologische Bewertung muss aber auch berücksichtigt werden, dass hier auch akute Ereignisse betrachtet werden müssten. Auch die Frage, ob derartige einmalige Ereignisse mit hoher Exposition auf die Entwicklung von Föten eine Rolle spielt, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Es sollte aber beachtet werden, dass derartige Effekte in der Regel auf Langzeitstudien basieren, in denen die Stoffe über längere Zeit appliziert werden.

8.3 Unsicherheiten

Die Unsicherheiten wurden bereits in den jeweiligen Abschnitten detailliert behandelt. Im Folgenden wird eine umfassende Diskussion der Unsicherheiten im Zusammenhang der verschiedenen Quellen, Pfade, Wege und Vorgehensweisen vorgenommen. Diese Diskussion orientiert sich an den Leitfäden zur Unsicherheitsanalyse der EFSA (2006) und des WHO/IPCS (2008).

8.3.1 Unsicherheiten durch Zielsetzung und Fragestellung (EFSA: Objectives uncertainty)

Die Unsicherheitsbetrachtung der „Zielsetzung und Fragestellung“ wird lediglich im EFSA-Leitfaden gefordert. Sie ist aber zur Klärung, ob die Fragestellung mit dem gewählten Verfahren der Expositionsschätzung richtig und eindeutig gestellt wurde, evident.

Vor und während des Projektes wurden mehrere gemeinsame Besprechungen durchgeführt, zwei Zwischenberichte erstellt und die Ergebnisse des Projektes regelmäßig der BfR Kommission „Expositionsschätzung und Expositionsstandardisierung“ und einer Gruppe von Experten in einem Workshop im Februar 2010 vorgestellt und diskutiert. Wesentliche Kritikpunkte und Diskussionsergebnisse dieses Workshops sind in diesen Bericht eingeflossen. Daher wird die Unsicherheit hinsichtlich der Zielsetzung des Projektes als gering eingestuft.

Zur Frage der Unsicherheit durch Zielsetzung und Fragestellung gehört auch eine Diskussion um die eingesetzte Methodik. Im Falle der Phthalate handelt es sich um chronische Wirkungen. Das Ziel der Expositionsschätzung ist demnach die Beschreibung einer langfristigen und täglichen Aufnahme von DEHP und DINP. Da DEHP und DINP Stoffe mit kurzer Verweildauer im menschlichen Körper sind, ist keine Akkumulation zu erwarten. Kurzfristig hohe Expositionen können z. B. durch den Kontakt mit hoch belasteten Produkten (Lebensmittel oder Verbraucherprodukte) entstehen.

Die eingesetzte Methodik muss geeignet sein, um chronische Exposition d. h. also eine tägliche Aufnahme über lange Zeiträume zu schätzen. Das ist mit der Wahl der Dietary History-Studienprotokolle der Fall. Dieses Verfahren ist primär auf die Erfassung der langfristigen Aufnahme von Lebensmitteln hin ausgerichtet und wird daher als geeignetes Vorgehen angesehen, diese Art von Lebensmittelverzehr zu beschreiben.

8.3.2 Unsicherheit durch Szenarienbildung

Dieses Element der Unsicherheitsbetrachtung ist sowohl im Leitfaden der EFSA wie auch beim IPCS beschrieben: Die Beschreibung der Szenarienunsicherheit richtet sich dabei auf die folgenden Punkte wie Stoffcharakteristik, Beschreibung der betrachteten

Population und deren Aktivitäten im Zusammenhang mit der Exposition sowie der Anwendbarkeit regionaler und saisonaler Einflüsse. Es gilt zu prüfen, ob die Quellen des Stoffes und die Kontakthäufigkeit in ausreichendem Maße berücksichtigt sind, die Expositionspfade identifiziert und gegebenenfalls risikomindernde Maßnahmen in die Betrachtung einbezogen wurden.

Im Hinblick auf dieses Projekt kann gesagt werden, dass keine Unsicherheiten hinsichtlich der Beschreibung des Stoffes und der qualitativen Charakterisierung der Quellen gesehen werden. Allerdings konnte nicht geklärt werden, welchen Einfluss z. B. Verpackungen auf die Konzentration in Lebensmitteln haben. In diesem Zusammenhang muss auch die Unsicherheit erwähnt werden, die durch unvollständige Kenntnis der Migration von DEHP und DINP zustande kommt. Diese Unsicherheiten wurden allerdings im Bereich Verbraucherprodukte/Spielzeug erheblich reduziert. Man kann aber vermuten, dass die Migration in Abhängigkeit der Gehalte erfolgt, dass aber z. B. durch entsprechende migrationsverzögernde Risiko-Minderungs-Maßnahmen die Freisetzung stark vermindert werden kann.

Die Auswirkung der Aggregation von Lebensmitteln wurde bereits im Kapitel 7.1.1 aufgezeigt. Demnach wäre eine möglichst wenig aggregierte Beschreibung der Produkte wünschenswert. Zu diesem Schluss kommt man beim Vergleich der Aggregation der Lebensmittel in 10 bzw. 37 verschiedenen Gruppen. Aggregation ist nicht angebracht, wenn die Unterschiede der Modellvariablen in den aggregierten Gruppen zu groß sind. Insofern ist auch die Aggregation im Bereich der Verbraucherprodukte zielführend. Es ist unerheblich, mit welchem Spielzeug oder Gegenstand ein Kind spielt, wenn z. B. das Mouthing betrachtet wird. Hier ist entscheidend, wie groß die Kontaktfläche ist und wie oft der Kontakt zustande kommt. Aus diesem Grunde wurde die Mouthing-Zeit in dieser Studie als bedeutsam angesehen. Leider konnten auch hier nur wenige relevante Studien ausgewertet werden, sodass zwar ein allgemeines Bild über das Verhalten der Kinder möglich ist, aber detaillierte Auswertungen (z. B. in Bezug auf das Alter) nur bedingt vorgenommen werden konnten.

Unsicherheit durch Aggregation muss im Zusammenhang mit der Vergleichbarkeit der Schätzungen unter Verwendung verschiedener Konzepte zur Klassifizierung der Lebensmittel diskutiert werden. Der Vergleich der Auswertungen der VELS-Studie und

der EsKiMo-Studie zeigte, dass hier Unsicherheiten aufgrund der unterschiedlichen Aggregationskonzepte der Studien entstehen. Damit verbindet sich die Frage, ob z. B. das Getreide in der VELS-Studie identisch ist mit dem Getreide in der EsKiMo-Studie. In der VELS-Studie wurden alle Lebensmittel z. B. Brot, Nudeln, Kuchen hinsichtlich ihrer Bestandteile aufgeschlüsselt und als Grundlebensmittel aufgelistet. Die Kategorie Getreide schließt dagegen in der EsKiMo-Studie wie auch in der NVS II die Getreideprodukte selbst, die ihrerseits andere Bestandteile als Getreide enthalten, mit ein. Dies trifft z. B. auch für Feinbackwaren zu, die aufgrund ihrer heterogenen Zusammensetzung neben Getreideanteilen auch hohe Anteile von anderen Lebensmitteln (z. B. Sahne/Rahm) oder Obst enthalten können.

Ob diese Art der Aggregation im Endergebnis eine Rolle spielt, hängt im Wesentlichen von der Verzehrsmenge ab. Es ist anzunehmen, dass die verzehrte Menge von Getreide/Erzeugnissen ähnlich ist der Menge an Feinbackwaren, so dass dieser Fehler vertretbar ist und im Endergebnis nur eine geringfügige Verschiebung der Exposition mit sich bringt.

In ähnlichem Sinn muss auch die Aggregation der Lebensmittel in der EsKiMo-Studie auf 25 Lebensmittel im Vergleich zu den 37 Lebensmitteln für die Schätzung der Aufnahme bei den Erwachsenen gesehen werden, allerdings ohne den Aspekt der Aufschlüsselung der Rezepte. Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass nicht alle Lebensmittel von allen Bevölkerungsgruppen in gleicher Weise konsumiert werden (z. B. alkoholische Getränke).

8.3.3 Modellunsicherheit

Quellen der Unsicherheiten bei der Modellbildung können nach IPCS durch fehlerhafte Übertragung des konzeptuellen Modells und des Szenarios entstehen. Hierzu zählen Unsicherheiten bei Abhängigkeiten von Modellvariablen (Modellparametern), der Modellbeschreibung und der im Modell enthaltenen Extrapolationen.

Auf die Unsicherheiten durch Abhängigkeit von Körpergewicht und Lebensmittelverzehr wurde in diesem Bericht schon mehrfach eingegangen. Sie wurden dadurch vermieden, indem die Verzehrsmengen durch die jeweils individuellen Körpergewichte geteilt wurden.

Wesentliche modellbedingte Unsicherheiten müssen bei den stark vereinfachten und konservativ ausgelegten Modellen zur Schätzung verschiedener Expositionen durch Verbraucherprodukte angenommen werden. Auch hierauf ist in den entsprechenden Kapiteln eingegangen worden.

Wichtig ist zu erwähnen, dass die Unsicherheiten durch parallele Anwendung mehrerer Modelle näher charakterisiert wurden. So wurde durch die gleichzeitige Verwendung deterministischer und probabilistischer Schätzungen für die Aufnahme von DEHP (DINP) eine Bandbreite der Exposition quantifiziert.

8.3.3.1 Deterministische versus probabilistische Schätzung

Vor dem Hintergrund der ungenügenden Datenbasis sind die Vor- und Nachteile der deterministischen und probabilistischen Schätzmethode zu berücksichtigen. Vielfach wird geäußert, dass für probabilistische Schätzungen möglichst viele und gute Daten verfügbar sein sollten. Dies ist aber im selben Maße für den deterministischen Ansatz zu fordern. Die Frage, wie viele Proben erforderlich sind, um statistisch gesichert einen mittleren Wert ausreichend beschreiben zu können, wird von Sieke et al. (2008) für Pestizidrückstände beschrieben. Demnach sind 94 repräsentativ erhobene Proben erforderlich, um einen mittleren Wert und 188 Proben, um ein 97,5. Perzentil schätzen zu können. Die hier verfügbaren Daten erfüllen zwar in wenigen Fällen die Anforderungen an die Probenzahl, nicht aber in Hinblick auf die Repräsentativität. Die Daten könnten demnach, mit guten Argumenten gestützt, auch verworfen werden. Sind dann die vielen, wenn auch ungezielten und zu anderen Zwecken als Risikobewertung durchgeführten Studien umsonst durchgeführt worden? Diese Frage soll am Ende dieses Berichtes noch einmal aufgeworfen werden.

Die hier verwendete Methode der Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse wird derzeit von vielen in der Risikobewertung Tätigen diskutiert, die immer wieder mit ungenügenden Daten konfrontiert werden. An dieser Stelle setzt aber auch die Frage nach der probabilistischen Schätzung ein, die einen Ansatz dafür bietet, auch mit wenigen Daten zu modellieren. Das primäre Ziel ist dabei die Darstellung, dass ein Szenario auf der Grundlage unsicherer Daten von mehreren Seiten beleuchtet werden muss. Hierzu bietet die probabilistische Expositionsschätzung, gekoppelt mit Sensitivitätsanalysen, ein ideales Instrumentarium. Um eine transparente Betrachtung

der Exposition mit DEHP und exemplarisch mit DINP vorzulegen, werden nicht nur Einzelergebnisse sondern eher die Bandbreite von Resultaten präsentiert.

8.3.4 Parameterunsicherheiten

Die Unsicherheiten, die der Parameterseite zugeschrieben werden müssen, sind in erster Linie durch die Heterogenität der Daten und die teilweise geringen Probenzahlen zu sehen. Die Heterogenität bezieht sich auf fehlende Repräsentativität, die Verwendung von Daten mit möglicherweise veralteter Analytik, aber auch der Nicht-Beachtung von Verpackungen, Zubereitung und Lagerung der Produkte. Bei einigen Parametern ist diese Unsicherheit so hoch, dass ergänzende Messungen unausweichlich sind, will man die Exposition genauer schätzen. Dies trifft für einige Lebensmittel wie Eier, Tee und Kaffee zu, aber auch für die außerordentlich heterogene Gruppe der Feinbackwaren. Diese Lebensmittel tragen in hohem Maße zur Unsicherheit dieser Schätzung bei.

In dieser Studie wurde häufig die Entscheidung getroffen, Werte zu verwenden und Verteilungen anzupassen, wo dies aufgrund der schlechten Datenlage unangemessen erscheint. Die Alternative wäre, auf diese Werte zu verzichten. Dann müssten „Ersatzwerte“ „generiert“ werden. Die Unsicherheit dieser Werte ist möglicherweise größer als die der „schlechten“ Originalwerte. Daher wurde in solchen Fällen eine Dreiecksverteilung definiert. Die Dreiecksverteilung hat als Minimum immer als niedrigsten Wert „0“ (Null), als Maximum Wert den höchsten Messwert und als Modalwert die Nachweisgrenze oder andere, meistens empirisch ermittelte mittlere Messwerte, ohne dass diese statistischen Charakter als Median oder Mittelwert haben müssen.

8.3.5 Unsicherheit der Schätzung

Bei dieser Frage muss unterschieden werden zwischen Unsicherheiten, die sich auf individuelle Produkte (z. B. bestimmte LM) beziehen oder auf Teilergebnisse oder das Gesamtergebnis.

Es wurde bereits angedeutet, dass für die Aufnahme von DEHP durch LM-Verzehr trotz der Unsicherheiten bei einzelnen Lebensmitteln ein Bild gezeichnet werden kann,

das eine stabile Schätzung der mittleren Exposition darstellt. Das bedeutet aber auch, dass die Ränder dieser mittleren Exposition unscharf sind.

Bei der Gesamtexposition muss dagegen die Unsicherheit der Schätzung durch konservative Modelle in Rechnung gestellt werden, wodurch das Gesamtergebnis als weniger stabil angesehen werden kann als für die Einzelergebnisse. Aus dieser differenzierten Betrachtungsweise können Rückschlüsse gezogen werden, an welcher Stelle z. B. weitere Messungen im Rahmen der Monitoringprogramme erfolgen sollten. So hat z. B. das BfR für das LM-Monitoring weitere Messungen bei Feinbackwaren angemeldet, um zu einer Verbesserung der Datenlage zu kommen.

8.4 Bewertung und Einordnung der Ergebnisse

Als wichtigstes Ergebnis ist festzuhalten, dass die aggregierte mittlere externe Exposition von DEHP über alle Quellen und Aufnahmepfade summiert den TDI von 50 µg/kg KG und Tag nicht überschreitet. Dieses Ergebnis kann trotz aller Unsicherheiten als gesichert und stabil angesehen werden, da die wichtigsten Aufnahmepfade ausreichend beschrieben sind. Dabei wird versucht, nicht einen Einzelwert für diese mittlere Aufnahme zu präsentieren, sondern einen mittleren Bereich. Dieser Bereich reicht von ca. 10 µg/kg KG und Tag bis ca. 47 µg/kg KG und Tag. Aufgrund der vielen Unsicherheiten können die Grenzen für diesen Schätzer nicht scharf gezogen werden. Inwieweit die Grenzwerte trotzdem überschritten werden können, kann aus dieser Studie nicht ermessen werden. Eine eventuelle Überschreitung des TDI sollte nicht als ständige Überschreitung gewertet werden, da für einen solchen Schluss die Informationen fehlen. Das würde auch bedeuten, dass Personen ein Leben lang jeden Tag eine große Menge eines hoch belasteten Lebensmittels essen und gleichzeitig mit hoch belasteten Kunststoffprodukten umgehen, was unwahrscheinlich ist. Es ist wahrscheinlicher, dass die Kombination von Kontaminationsgrad und verzehrter Menge ständig wechselt. Diese Art der Ernährungsweise wird durch die verteilungsbasierte Schätzung simuliert. Das gilt auch für die Fälle, wo aufgrund von Unsicherheiten Dreiecksverteilungen verwendet wurden. Aus diesem Grunde ist die Verwendung solcher Variablen für die Beschreibung der Variabilität günstiger, als die Verwendung von Einzelwerten, da auch hier ein

Schwankungsbereich berücksichtigt wurde. Ist der maximale Wert einer solchen Verteilung ausreichend konservativ, so ändert sich das Ergebnis nicht grundlegend.

Kritisch hingegen sind Lebensmittel, bei denen ein hoher Verzehr vorliegt. Bei diesen Gruppen (Kaffee und Tee, Gemüse, Obst, Getränke) liegt eine hohe Sensitivität vor, da auch geringe Änderungen der Kontamination durch die Multiplikation mit hohen Verzehrswerten zu deutlichen Änderungen der Aufnahme von DEHP führen. In diesen Fällen spielt auch die Nachweisgrenze eine große Rolle. Bei hohen Nachweisgrenzen zusammen mit hohen Verzehrswerten kann allein die Höhe der Nachweisgrenze eine erhebliche Bedeutung für das Schätzergebnis haben.

Die Schätzung der Exposition durch Hausstaubaufnahme folgt demselben Prinzip. Diese Schätzung wurde mit aktuellen Daten aus dem Kinder-Umwelt-Survey (2004) vorgenommen. Auf der Seite der Kontaminanten handelt es sich hier um belastbare und repräsentative Daten. Auf der Seite der Hausstaubaufnahme sind größere Unsicherheiten zu berücksichtigen, da hierfür keine Daten existieren. Die Hausstaubaufnahme wird aus Daten extrapoliert, die für die Aufnahme von Boden mit Hilfe von Tracer-Studien erhoben wurden. Bei diesen Studien werden Elemente wie Zink, Aluminium, Titanium und andere nicht resorbierbare Elemente im Stuhl untersucht. Der AUH-Bericht (1995) diskutiert ausführlich die Vor- und Nachteile der Extrapolation und kommt zu den Empfehlungen, die hier angewendet wurden. Im Xprob-Projekt (2006) werden diese Empfehlungen nicht wiederholt. Sie sind aber identisch mit Empfehlungen anderer Behörden (RIVM, US-EPA). Die Unsicherheit besteht vor allem in der Extrapolation, da Hausstaub wesentlich leichter ist als Boden. Es besteht ein erheblicher Bedarf an neuen Studien, die Hausstaubaufnahme neu zu schätzen. Aus diesem Grunde kommen die niedrigeren Schätzwerte in dieser Studie der Realität wahrscheinlich näher als die Ergebnisse, die üblicherweise mit dem Defaultwert 100 mg/d ermittelt werden.

Aufgrund der im Projekt durchgeführten Messungen der Migrationsraten von DEHP und DINP aus Verbraucherprodukten, insbesondere Spielzeug, wurde die allgemeine Datenlage deutlich verbessert. Die Daten eignen sich, um die Unsicherheiten der Expositionsschätzungen durch das Mouthing-Verhalten bei Kindern deutlich zu senken. Die Ergebnisse zeigen aber auch die Bedeutung dieses Pfades an der Gesamtexposition auf. In Einzelfällen kann die Aufnahme hoch sein, was durch die

95. Perzentilen der auf individueller Produktbasis erfolgten Schätzungen mit Werten bis zu 7 µg/kg KG und Tag gezeigt wurde. Dieser Expositionspfad bietet auf Grund seiner Bedeutung für die Gesamtexposition Gelegenheit, diese noch deutlich zu senken, z. B. durch ein generelles Verbot in allen verbrauchernahen Produkten.

Die Schätzung der dermalen Exposition durch Kontakt mit Verbraucherprodukten, Anwendung von Kosmetika und den Kontakt mit körpernahen Textilien erfolgt durch einfache und konservative Modelle. Aufgrund der im Projekt ermittelten Daten zur Migration konnte die Datenlage deutlich verbessert werden. Die hier angewendeten Modelle sind eher als Entscheidungsgrundlagen für weitere Expositionsschätzungen im Rahmen von gestuften Verfahren („tiered approach“) vorgesehen. Daher sollte die Summe aller Pfade eher als stark konservativer Ansatz verstanden werden, den oberen Rand der Exposition zu beschreiben. Aufgrund der Schätzergebnisse der dermalen Exposition mit Verbraucherprodukten lassen sich Handlungsoptionen ableiten. Allerdings können Produkte mit gelegentlichem Kontakt nicht mit bilanziert werden. Das schließt vor allem die Produkte ein, von denen ausgegangen werden kann, dass die Zahl der DEHP oder DINP enthaltenden Produkte gering ist, oder der Gehalt sehr niedrig. Ein gleich bleibender Kontakt über längere Zeit kann auch nur dann berücksichtigt werden, wenn DEHP in der überwiegenden Zahl der Produkte vorhanden ist. Dies ist hier im Fall DEHP-haltiger Kosmetika und körpernaher Textilien eher die Ausnahme.

8.5 Konsequenzen für zukünftige Studien

8.5.1 Verbesserung der Datenlage

Im Folgenden werden die Erfordernisse für eine bessere Datenbasis als Grundlage einer stabileren Expositionsschätzung dargestellt. Diese Schlussfolgerungen gelten nicht nur für DEHP und DINP, sondern für andere Weichmacher im Besonderen und für alle Stoffe in verbrauchernahen Produkten im Allgemeinen.

8.5.1.1 Lebensmittel-Monitoring

Die Datenbasis der Gehalte von DEHP (wie auch die anderer Phthalate) ist schmal. Hierbei sollte dringend zwischen den Aufgaben der Überwachung und denen eines

Monitoringprogramms unterschieden werden. Ein großer Teil der aus öffentlichen Messprogrammen stammenden Messdaten kommt aus der Überwachung. Idealerweise kann ein Überblick aber nur durch ein Monitoringprogramm erarbeitet werden, das mit einer Verzehrserhebung gekoppelt werden sollte, was zum Beispiel in einer Total Diet-Studie möglich wäre, dem allerdings eine repräsentative Probennahme zugrunde liegen sollte. Phthalate scheinen für derartige Untersuchungsprogramme sehr geeignet zu sein. Die Vielfalt der Lebensmittel sollte dabei unbedingt berücksichtigt werden. Eine solche Studie kann allerdings nicht durch das existierende LM-Monitoring abgedeckt werden, da die Zahl der darin zu messenden Lebensmittel zu gering ist.

In diesem Zusammenhang ist die Frage nach dem Sinn weiterer Messungen zu stellen. Hier muss auch in Rechnung gestellt werden, dass das Ergebnisse der Schätzung insgesamt stabil erscheint. Zusätzliche Messungen von DEHP in einzelnen Lebensmitteln sollten nur da vorgenommen werden, wo eine hohe Sensitivität vorhanden ist. Andernfalls würde die Unsicherheit zwar reduziert werden, nicht aber das Gesamtergebnis der Exposition.

8.5.1.2 Migrationsstudien

Für eine wissenschaftlich begründete Expositionsbetrachtung sind Daten zur Migration aus Produkten unabdingbar. Dies zeigt sich insbesondere an den in diesem Projekt durchgeführten Migrationsmessungen in Spielzeug, die die Datenbasis erheblich verbessert haben. Es macht aus der Sicht der Expositionsschätzung keinen Sinn, Konzentrationen von Phthalaten in den Produkten zu messen. Hier muss stattdessen eine tragfähige Datenbasis von Migrationswerten geschaffen werden, die nicht nur Freisetzungsraten beschreibt, sondern auch die gegenseitige Beeinflussung mehrerer Stoffe im selben Kunststoff, wie auch die Abhängigkeit der Migration von Material und Menge. Dieser letzte Aspekt wurde nicht beleuchtet, da er bei der hohen Unsicherheit keinen Einfluss auf die Ergebnisse gehabt hätte. Er ist aber wichtig für Fragenstellung zum Mechanismus der Migration und für eventuelle Risikomanagement-Fragen. Die im Projekt durchgeführten Migrationsmessungen haben die Bedeutung dieses Expositionsparameters eindrucksvoll in Rechnung gestellt.

8.5.1.3 Expositionsstudien

Für den Fall, dass alle Quellen der Belastung mit Phthalaten bekannt sind, sind Humanbiomonitoring-Studien die ideale Ergänzung. In dieser Studie wurde bereits eine gute Übereinstimmung von interner und externer Belastung aufgezeigt. Allerdings liegen einige wenige Fälle vor, bei denen sehr hohe Konzentrationen von DEHP in Morgen(Spot)urin gemessen wurden und die mit den hier ermittelten Schätzwerten nicht in Einklang zu bringen sind. Weiter oben wurde zwar erläutert, dass solche Einzelwerte als Ausreißer gewertet werden und im vorhandenen Kontext nicht als expositionsrelevant gedeutet werden sollten. Es gibt verschiedene Indizien, die mögliche Gründe anzeigen können: Zum einen zeigt diese Auswertung, dass hohe Aufnahmen von DEHP möglich sind. Das zeigt sich an den 95. Perzentilen mehrerer Schätzergebnisse. Wie schon erwähnt, sollten diese Werte nicht der täglichen und langfristigen Aufnahme zugerechnet werden, sondern als gelegentliche Aufnahme gewertet werden. Es besteht die Möglichkeit, dass bei einem Monitoringprogramm diese Situation in einem geringen Prozentsatz zum Tragen kommt. In solchen Fällen sollten unbedingt mehrere Messungen durchgeführt werden, die zeigen, ob es sich um einen Zufallsbefund handelt, oder eine erhöhte Ausscheidung, die über einen gewissen Zeitraum konstant bleibt. Dies kann nur durch weitere Messwerte gezeigt werden. Grund für diese Annahme ist, dass DEHP wie auch die Metaboliten kurze Halbwertszeiten haben, wobei die von DEHP sich im unteren Stundenbereich, und die der Metaboliten sich im oberen Stundenbereich unter 24 Stunden bewegen. Die Messung der Metaboliten bietet daher nur die Möglichkeit, Änderungen etwa über einen Tag zu verfolgen. Längerfristige Änderungen müssen durch Mehrfachmessungen bei derselben Person verfolgt werden. Es böte sich daher an, in einem solchen Programm mindestens zwei, besser drei Messungen im Abstand von zwei bis drei Tagen zu machen. Außerdem sollte dringend empfohlen werden, den Urin über 24 Stunden zu sammeln. Hierdurch nimmt die Genauigkeit der Messung erheblich zu und ermöglicht eine genauere Expositionsschätzung. Ein gleichzeitig durchgeführtes ausführliches Ernährungs- und Aktivitätsprotokoll sollte die Messungen ergänzen. Die 24-stündige Sammlung vermeidet die mit Unsicherheiten belastete Korrektur durch die Kreatininmessung und ermöglicht eine tagesgenaue Messung der Ausscheidung. Durch kürzere Sammelperioden lassen sich sogar tageszeitliche Schwankungen, die bei der kurzen Halbwertszeit zu erwarten wären, beschreiben.

Phthalate kommen in der Regel in verschiedensten Kombinationen in Verbraucherprodukten vor. Aus diesem Grunde ist die singuläre Betrachtung eines oder zwei Vertreter dieser Substanzgruppe nicht ausreichend. Bei den vielfältigen Quellen kann eine beträchtliche Zahl verschiedener Phthalate in einer kombinierten Exposition resultieren. Eine kombinierte Betrachtung der Effekte und Expositionen der Weichmacher ist daher erforderlich, um das Risiko der kombinierten Anwendung von Weichmachern in Kunststoffprodukten zu beschreiben. Ein Ansatz hierfür könnte das neu entwickelte Konzept der WHO/IPCS bringen, das ein gestuftes Verfahren vorschlägt (Meek et al. 2011). Da die toxikologischen Eigenschaften nur für die wenigsten der infrage kommenden Phthalate bekannt sind, würde bei Anwendung dieses stufenweisen Ansatzes zunächst von gleichen toxikologischen Wirkungen auszugehen sein. Das bedeutet, dass für jeden Stoff der niedrigste bekannte TDI verwendet wird. Für die Expositionsseite der Risikobetrachtung sieht das Konzept vor, dass sich alle Stoffe hinsichtlich der Migrationsraten und Verteilung in der Umwelt gleich verhalten. Bei diesem Ansatz darf die Summe der Quotienten der Exposition und des TDI jedes individuellen Stoffes den Wert 1 nicht überschreiten. Schon für die Betrachtung der Lebensmittel als wichtigste Quelle stellt man fest, dass dieser Wert schnell überschritten sein dürfte.

Die isolierte Betrachtung von DEHP und/oder DINP reicht demnach nicht aus, um Risiken abschließend bewerten zu können. Zukünftige Studien/Projekte müssen daher den Aspekt der Kombination mehrerer Weichmacher unter möglichst realistischen Bedingungen berücksichtigen, wobei auch unterschiedliche Ausprägung der toxischen Eigenschaften der verschiedenen Weichmacher berücksichtigt werden sollten. Weiterführende Untersuchungen sollten daher unbedingt die kombinierte Exposition im Fokus haben.

9 Literatur

- Adibi J, Whyatt R, Camann D, Peki K, Jedrychowski W, Perera F (2002)
Phthalate diester levels in personal air samples during pregnancy in two urban populations. *Proceedings, Indoor Air*, 177-182.
- Al Bitar F (2004)
Hazardous chemicals in Belgian house dust. Greenpeace report on chemical content in house dust samples collected in Belgian homes and offices.
<http://www.greenpeace.org/belgium/Global/belgium/report/2004/3/hazardous-chemicals-in-belgian-2.pdf>
- Amberg-Müller JP, Hauri U, Schlegel U, Hohl C, Brüscheweiler BJ (2010)
Migration of phthalates from soft packaging into shower and bath gels and assessment of consumer risk. *J. Verbr. Lebensm.* 5, 429-442.
- AUH, Ausschuss für Umwelthygiene (1995),
Arbeitsgemeinschaft der Leitenden Medizinalbeamten und -beamten der Länder,
Standards zur Expositionsabschätzung. BAGS Hamburg, 2. Aufl., 2000.
- Babich MA, (1998)
The risk of chronic toxicity associated with exposure to diisononyl phthalate (DINP) in children's products.
<http://www.cpsc.gov/phth/risk.pdf>
- Babich MA, Chen S-B, Greene MA, Kiss CT, Porter WK, Smith TP, Wind ML, Zamula WW, (2004)
Risk assessment of oral exposure to diisononyl phthalate to from children's products. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 40, 151-167.
- Banasiak U, Hesecker H, Sieke C, Sommerfeld C, Vohmann C (2005)
Abschätzung der Aufnahme von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in der Nahrung mit neuen Verzehrsmengen für Kinder. *Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz* 48, 84-98.
- Bärwinkel D, Haufe J, Kroh L (2000)
Methoden zur Routineanalytik von Phthalaten in Trinkwasser und Lebensmitteln sowie aus der Umwelt mittels Passagegewässer. *Deutsche Lebensmittelrundschau* 96(11), 411-417.
- Bauch (1991)
Weichmacher in Innenräumen. Materialien zur Umweltberatung 12/91. Beratung und Analyse Verein für Umweltchemie e.V., Wilsnacker Str. 15, 1000 Berlin 21.
- Bauhof H, Wensig M (2009)
Standard test methods for the determination of VOCs and SVOCs in automobile interiors. In: Salthammer T, Uhde E (Hrsg) *Organic indoor air pollutants. Occurrence, Measurement, Evaluation*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Becker K, Göen T, Seiwert M, Conrad A, Pick-Fuß H, Müller J, Wittassek M, Schulz C, Kolossa-Gehring M (2009)
GerES IV: Phthalate metabolites and bisphenol A in urine of German children. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212(6), 685-692.
- Becker K, Kaus S, Krause C, Lepom P, Schulz C, Seiwert M, Seifert B (2002)
German Environmental Survey 1998 (GerES III) Environmental pollutants in blood of the German population. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 205(4), 297-308.

- Becker K, Kaus S, Seifert M, Heidrich F, Roskamp E, Schulz C, Schlüter C, Seifert B (1998)
Stoffgehalte im Hausstaub aus Haushalten der Bevölkerung in Deutschland. Umwelt-Survey V, Hausstaub; Umweltbundesamt (Hrsg), WaBoLu-Heft 05; Forschungsbericht 598 62 001, UBA-FB 000699.
- Becker K, Seiwert M, Angerer J, Heger W, Koch H, Nagorka R, Roßkamp E, Schlüter C, Seifert B, Ullrich D (2004)
DEHP metabolite in urine of children and DEHP in house dust. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 207(5), 409-417.
- Becker K, Seiwert M, Ullrich D, Schlüter C (2003)
Bestimmung von DEHP-Metaboliten im Urin von Kindern. Teilauswertung: Korrelation zu DEHP-Gehalten im Hausstaub. Umweltbundesamt, Dessau.
- BfR, Bundesinstitut für Risikobewertung (2005)
Weichmacher gehören nicht ins Speiseöl! Stellungnahme 31;
<http://www.bfr.bund.de/cd/6855>
- BfR, Bundesinstitut für Risikobewertung (2009)
Ärztliche Mitteilungen bei Vergiftungen.
- Binder M, Obenland H (2004)
Literaturstudie zum Vorkommen und zur Expositions- und Risikoabschätzung von Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) im Innenraum. ARGUK Umweltlabor, Oberursel.
- Bornehag C-G, Lundgren B, Weschler C, Sigsgaard T, Hagerhed-Engman L, Sundell J (2005)
Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics. *Environmental Health Perspectives* 113(10), 1399-1404.
- Bornehag C-G, Sundell J, Sigsgaard T (2004a)
Dampness in buildings and health (DBH), Report from an ongoing epidemiological investigation on the association between indoor environmental factors and health effects among children in Sweden. *Indoor Air* 14(7), 59–66.
- Bornehag C-G, Sundell J, Weschler C, Sigsgaard T, Lundgren B, Hasselgren M, Hagerhed-Engman L (2004b)
The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: A nested case-control study. *Environmental Health Perspectives* 112(14), 1393-1397.
- Bosgra S, Bos P, Vermeire T, Luit R, Slob W (2005)
Probabilistic risk characterization: An example with di(2-ethylhexyl) phthalate. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 43, 104-113.
- Bosnir J, Puntaric D, Galic A, Skes I, Dijanic, Klaric M, Grgic M, Curkovic M, Smit Z (2007)
Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water. *Food Technol. Biotechnol.* 45, 1, 91-95.
- Bouma K, Schakel D (2002)
Migration of phthalates from PVC toys into saliva simulant by dynamic extraction. *Food Additives and Contaminants* 19, 602-610.
- Bremmer HJ, Van Veen MP (2002)
Children's Toys Facts Sheet to assess the risks for the consumer. RIVM report 612810012/2002.
- Butte W (2004)
Plasticizers in the indoor environment. *Handbook of plasticizers*, 568-589, ChemTec Publishing.

- Butte W, Heinzow B (2002)
Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 175, 1-46.
- Butte W, Hoffmann W, Hostrup O, Schmidt A, Walker G (2001)
Endokrin wirksame Substanzen im Hausstaub: Ergebnisse eines repräsentativen Monitorings. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 61, 19-23.
- Butte W, Hostrup O, Walker G (2008)
Phthalate im Hausstaub und in der Luft: Assoziationen und mögliche Quellen in Wohnräumen. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 68, 79-82.
- BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2007a)
Lebensmittel-Monitoring, Tabellenband zum Bericht über die Monitoring Ergebnisse des Jahres 2006. Berlin.
- BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2007b)
Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2006, Lebensmittel-Monitoring. Birkhäuser, Basel.
- BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2008a)
Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2006, Bundesweiter Überwachungsplan, nationale Berichterstattung an die EU, Bericht über Rückstände von Pflanzenschutzmitteln. Birkhäuser, Basel.
- BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2008b)
Liste der Simulanzlösemittel 80.30-2(EG). Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LMBG, Band B Untersuchung von Bedarfsgegenständen.
- BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2009)
Datenbankauszug für Parameter DEHP, DINP. Berlin.
- BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2010a)
Persönliche Mitteilung. Berlin.
- BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit BVL (2010b)
Datenbankauszug für Parameter DEHP, DINP. Berlin.
- Calabrese EJ, Barnes R, Stanek EJ, Pastides H, Gilbert CE, Veneman P, Wang X (1989)
How much soil do young children ingest: An epidemiologic study. *Regul. Toxicol Pharmacol* 10:123-137.
- Calafat A, McKee R (2006)
Integrating biomonitoring exposure data into the risk assessment process: Phthalates [diethyl phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate] as a case study. *Environmental Health Perspectives* 114, 1783-1789.
- Cao X-L (2008)
Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1178, 231-238.
- Casajuana N, Lacorte S (2003) Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. *Chromatographia* 57, 9/10, 649-655
- Castle L, Gilbert J, Eklund T (1990)
Migration of plasticizer from poly(vinyl chloride) milk tubing. *Food additives and contaminants* 7, 5, 591-596.

- Cavaliere B, Macchione B, Sindona G, Tagarelli A (2008)
Tandem mass spectrometry in food safety assesement: The determination of phthalates in olive oil. *Journal of Chromatography A* 1205, 137-143.
- Chen M-L, Chen J-S, Tang C-L, Mao I-F (2008)
The internal exposure of Taiwanese to phthalate-An evidence of intensive use of plastic materials. *Environment International* 34, 79-85.
- Clark K, Cousins I, Mackay D (2003)
Assessment of critical exposure pathway. *The handbook of environmental chemistry* 3, Q, 227-262.
- Clausen P.A., Xu Y., Kofoed-Sørensen V., Little J.C. and Wolkoff P. (2007)
The influence of humidity on the emission of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from vinyl flooring in the emission cell "FLEC". *Atmos. Environ.* 41, 3217-3224.
- Clausen PA, Hansen V, Gunnarsen L, Afshari A, Wolkoff P (2002)
Emissions of phthalates from PVC flooring in two very different test chambers. *Proc. Indoor Air*, 932-937.
- Clausen PA, Lindeberg BRL, Nilsson T, Hansen V, Svensmark B, Bøwadt S (2003)
Simultaneous extraction of di(2-ethylhexyl) phthalate and nonionic surfactants from house dust Concentrations in floor dust from 15 Danish schools. *Journal of Chromatography A* 986, 179-190.
- CSTEE, EU Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, (2001a)
Opinion on the results of the Risk Assessment of: 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich and di-"isononyl" phthalate, Opinion expressed at the 27th CSTEE plenary meeting, Brussels, 30 October 2001.
- CSTEE, EU Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (2001b)
Opinion on the report Validation of methodologies for the release of diisononylphthalate (DINP) in saliva simulant from toys.
- CSTEE, EU Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (1998)
Phthalate migration from soft PVC toys and child-care articles – Data made available since the 16th of June 1998, opinion expressed at the CSTEE 6th plenary meeting, Brussels, 26/27 November 1998.
- De Carlo M, Pepe A, Sacchetti G, Compagnone D, Mastrocola D, Cichelli A (2008)
Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry* 111, 771-777.
- DiGangi J, Norin H (2002)
Pretty nasty – phthalates in European cosmetic products, Health Care Without Harm. USA, Swedish Society for Nature Conservation, Sweden.
- EC GD (2005)
European Commission, Enterprise and Industry Directorate-General, Guidance Document on the interpretation of the concept "which can be placed in the mouth" as laid down in the Annex to the 22nd amendment of Council Directive 76/769/EEC
http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/toys/files/gd008_en.pdf
- ECETOC TRA, European centre for ecotoxicology and toxicology of chemicals (2004)
Targeted risk assessment. Technical report 93.
- ECHA (2009)
Data on manufacture, import, export, uses and releases of bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) as well as information on potential alternatives to its use, The technical work on this report has been led by COWI A/S, supported by IOM and Entec UK Ltd under framework contract ECHA/2008/2.

- ECHA, European Chemicals Agency ECHA (2010b)
Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.15:
Consumer exposure estimation.
<http://guidance.echa.europa.ed>
- ECHA, European Chemicals Agency, (2010a)
Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.12:
Use descriptor system
<http://guidance.echa.europa.ed>
- EFSA European Food Safety Authority EFSA (2005a)
Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and
Materials in Contact with Food (AFC) on a Request from the Commission related to
bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) for use in food contact materials. Question No.
EFSA-Q-2003-191. The EFSA Journal 243, 1-20.
- EFSA European Food Safety Authority EFSA (2005b)
Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and
Materials in Contact with Food (AFC) on a Request from the Commission related to di-
isononylphthalate (DINP) for use in food contact materials. Question No. EFSA-Q-
2003-194. The EFSA Journal 244, 1-18.
- EFSA European Food Safety Authority EFSA (2006)
Guidance of the Scientific Committee on a request from EFSA related to Uncertainties
in Dietary Exposure Assessment. Request No EFSA-Q-2004-019. The EFSA Journal
438, 1-54.
http://www.efsa.eu/en/science/sc_committee/sc_opinions.html
- ETAD (1983)
Final Report on Extractability of Dyestuffs from Textiles. Ecological and Toxicological
Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers (ETAD), Project A 4007
- EU (2004)
Richtlinie 2004/93/EG DER KOMMISSION vom 21. September 2004 zur Anpassung
der Anhänge II und III der Richtlinie 76/768/EWG des Rates an den technischen
Fortschritt. Amtsblatt der Europäischen Union L 300/13, 25.9.2004.
- EU (2005)
Richtlinie 2005/84/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. Dezember
2005 zur 22. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der
Rechts und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten betreffend Beschränkungen
des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und
Zubereitungen (Phthalate in Spielzeug und Babyartikeln). Amtsblatt der EU L344,
27.12.2005.
- EU (2006)
Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom
18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung
chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische
Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung
(EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der
Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG,
93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission.
- EU (2007)
Richtlinie 2007/19/EG der Kommission vom 30. März 2007 über Materialien und
Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung
zu kommen. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, L 91/17.

EU (2007)

Verordnung (EG) Nr. 372/2007 der Kommission vom 2. April 2007 zur Festlegung vorläufiger Migrationsgrenzwerte für Weichmacher in Deckeldichtungen, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. Amtsblatt der Europäischen Union, L 92/9, 3.4.2007.

EU (2008)

Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Amtsblatt der Europäischen Union L 353/1; 31.12.2008.

EU (2009a)

Richtlinie 2009/48/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Sicherheit von Spielzeug. Amtsblatt der Europäischen Union, L 170/1, 30.6.2009.

EU (2009b)

Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel, Amtsblatt der Europäischen Union L 342/59 vom 22.12.2009.

EU RAR DEHP (2008)

European Commission, Joint Research Centre, Institute of Health and Consumer Protection IHCP. Toxicology and Chemical Substances TCS (2008) EU Risk Assessment Report, Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Volume: 80, EUR 23384 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

EU RAR DINP (2003)

European Commission, Joint Research Centre, Institute of Health and Consumer Protection IHCP. Toxicology and Chemical Substances TCS (2003) EU Risk Assessment Report 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich and di-“isononyl” phthalate (DINP), Volume: 35, EUR 20784 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

EU TGD (2003)

Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market.

EU, European Commission, Joint Research Centre (2010)

EIS-ChemRisks

<http://web.jrc.ec.europa.eu/eis-chemrisks>

Fankhauser-Noti A, Grob K (2006)

Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: Amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation. Trends in Food Science & Technology 17, 105-112.

Fankhauser-Noti A, Grob K (2007)

Blank problems in trace analysis of diethylhexyl and dibutyl phthalate: Investigation of the sources, tips and tricks. Analytica Chimica Acta 582, 353-360.

Fiala F, Steiner I, Kubesch K (2000)

Migration of di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and diisononyl phthalate (DINP) from PVC articles. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 96, 51-57.

- Finley B, Proctor D, Scott P, Harrington N, Paustenbach D, Price P (1994)
Recommended distributions for exposure factors frequently used in health risk assessment. *Risk Analysis* 14, 4, 533-553.
- Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit (2002)
Schwerflüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben. Umweltbericht 61.
- Fromme H, Albrecht M, Angerer J, Drexler H, Gruber L, Schlummer M, Parlar H, Körner W, Wanner A, Heitmann D, Roscher E, Bolte G (2007a)
Integrated exposure assessment survey (INES). Exposure to persistent and bioaccumulative chemicals in Bavaria, Germany. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 210, 3-4, 345-349.
- Fromme H, Gruber L, Schlummer M, Wolz G, Böhmer S, Angerer J, Mayer R, Liebl B, Bolte G (2007b) Intake of phthalates and di(2-ethylhexyl)adipate: Results of the integrated exposure assessment survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data. *Environment International* 33, 1012-1020.
- Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhart H, Oddoy A, Rüdén H (2004a)
Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14, 188-195.
- Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Rüdén H (2004b)
Weichmacher (Phthalate) in der Innenraumluft und im Hausstaub von Wohnungen und Gemeinschaftseinrichtungen. *Umweltmed Forsch Prax* 9, 4, 237
- Fujii M, Shinohara N, Siew A, Yanagisawa Y (2002)
Emissions of Organic Acid Esters into Indoor. *Proceedings: Indoor Air*, 955-960.
- Geis O, Tirendi S, Barrero-Moreno J, Kotzias D (2009)
Investigation of volatile organic compounds and phthalates present in the cabin air of used private cars. *Environment International* 35 (2009) 1188-1195.
- Geräte- und Produktsicherheitsgesetz vom 6. Januar 2004 (BGBl. I S. 2, 219), das zuletzt durch Artikel 3 Absatz 33 des Gesetzes vom 7. Juli 2005 (BGBl. I S. 1970) geändert worden ist.
<http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/gpsg/gesamt.pdf>.
- Greene MA (1998)
Statistical analysis for prediction of DINP intake by young children. Appendix B. Epidemiology and Health Sciences, U.S. Consumer Product Safety Commission, Bethesda, USA.
- Greenpeace (2005)
Gift im Karpfen. Facts Chemie, Greenpeace Report.
- Groot ME, Lekkerkerk MC, Steenbekkers LPA (1998)
Mouth behavior in young children: An observational study. Agricultural University Wageningen, Wageningen, The Netherlands.
- Hansen O, Pedersen E (2005)
Migration and health assessment of chemical substances in surface treated wooden toys. Danish Environmental Protection Agency, Survey of Chemical Substances in Consumer Products 60.
- Hartmann BM, Bell S, Vásquez-Caicedo AL, Götz A, Erhardt J, Brombach C (2005) Der Bundeslebensmittelschlüssel (BLS). Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BfEL).
<http://www.bls.nvs2.de>

- Hays S, Aylward L (2010)
Interpreting human biomonitoring data in a public health risk context using biomonitoring equivalents. Human biomonitoring, Nutzen für die Politik – Herausforderung für die Wissenschaft, 26.-28. September, Berlin.
- Heger W (2007)
Duplicate study on nutritional DEHP intake of boys aged 5 to 8 years. Second workshop on low dose effects of chemicals with special consideration of phthalates, April 26-28, Berlin. http://www.charite.de/low-dose/PreProgram_Low_Dose_Workshop2007_Berlin.pdf
- Heger W (2010)
Persönliche Mitteilung. Berlin.
- Heger W, Becker K, Seiwert M, Roßkamp E (2005)
Aufnahme von DEHP bei Kindern wird überprüft. Umweltmedizinischer Informationsdienst 1, 6-8.
- Heger W, Becker K, Seiwert M, Roßkamp E (2007b)
Schätzung der Aufnahme von DEHP aus der Innenraumluft und aus dem Hausstaub bei Kindern. Umweltmedizinischer Informationsdienst 1, 14–17.
- Heinemeyer G (2003)
Exposition des Verbrauchers - Grundlegende Überlegungen für die Expositionsabschätzung im regulatorischen Bereich. Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 46, 397-404.
- Heinemeyer G (2004)
Expositionsszenarien. In: Reichl FX, Schwenk M: Regulatorische Toxikologie. Gesundheitsschutz, Umweltschutz, Verbraucherschutz. Springer Verlag, Heidelberg, 230-242.
- Hildenbrand S, Wodarz R, Gabrio T, Volland G, Schmahl F (2006)
7-Tage-Untersuchung auf Phthalatweichmacher und ihre Metabolite im Urin von Kindern und Erwachsenen (Poster). Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed. 41, 141.
- Jahr D, Roscher E (2000)
Kontamination von Trinkwasser durch haushaltsübliche Kohlensäurebehandlung. Untersuchung durch On-line SPE-GC/MS. Deutsche Lebensmittelrundschau 96, 11, 403-410.
- Juberg DR, Alfano K, Coughlin RJ, Thompson KM (2001)
An observational study of object mouthing behavior by young children. Pediatrics 107, 135-142.
- Kappenstein O (2010)
Persönliche Mitteilung. Berlin.
- Kersten W, Reich T (2003)
Schwer flüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 63, 3.
- Koch HM (2006)
Untersuchung der Di(-2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)-Belastung der Allgemeinbevölkerung – Durchführung eines Human-Biomonitorings. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- Koch HM, Drexler H, Angerer J (2003)
An estimation of the daily intake of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and other phthalates in the general population. Int. Hyg. Environ Health 206, 1-7.

- Kohn MC, Parham F, Masten SA, Portier CJ, Shelby MD, Brock JW, Needham LL (2000)
Human exposure estimates for phthalates. *Environ Health Perspect* 108, A440-442.
- Kolarik B, Bornehag C-G, Naydenov K, Sundell J, Stavova P, Nielsen O (2008)
The concentrations of phthalates in settled dust in Bulgarian homes in relation to building characteristic and cleaning habits in the family. *Atmospheric Environment* 42, 8553-8559.
- Kolarik B, Naydenov K, Larsson M, Bornehag C, Sundell J (2008)
The association between phthalates in dust and allergic diseases among Bulgarian children. *Environmental Health Perspectives* 116, 1, 98-103
- Könemann W, (1998)
Phthalate release from soft PVC baby toys. Report from the Dutch Consensus Group, RIVM report 613320 002.
- Koo H, Lee B (2004)
Estimated exposure to phthalates in cosmetics and risk assessment. *J. Toxicol. Environ. Health, Part A* 67, 1901-1914.
- Krätke R, Platzek T (2004)
Migrationsverfahren und Modelle zur Abschätzung einer möglichen Exposition mit Textilhilfsmitteln und -farbmitteln aus Bekleidungstextilien unter Anwendungsbedingungen. Aus dem Arbeitskreis „Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbmitteln“ der Arbeitsgruppe „Textilien“ des BfR. Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 47, 810-813.
- Kuchen A, Müller F, Farine M, Zimmermann H, Blaser O, Wüthrich C (1999)
Die mittlere Aufnahme von Pestiziden und anderen Fremdstoffen über die Nahrung in der Schweiz. *Mitt. Lebensm. Hyg.* 90, 78-107.
- LFGB, Lebensmittel- Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch in der Fassung der Bekanntmachung vom 24. Juli 2009 (BGBl. I S. 2205), das zuletzt durch Artikel 5 des Gesetzes vom 9. Dezember 2010 (BGBl. I S. 1934) geändert worden ist.
<http://www.gesetze-im-internet.de/lfgb/BJNR261810005.html>
- Leibowitz JN, Sarmiento R, Dugar SM, Ethridge MW (1995)
Determination of six common phthalate plasticizers in grain neutral spirits and vodka. *Journal of AOAC International* 78, 3, 730-735.
- Leivadara SV, Nikolaou AD, Lekkas TD (2008)
Determination of organic compounds in bottled waters. *Food Chemistry* 108, 277-286.
- Lioy P (2006)
Employing dynamical and chemical processes for contaminant mixtures outdoors to the indoor environment: The implications for total human exposure analysis and prevention. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 16, 207-224.
- Little RJA, Rubin DBR (2002)
Statistical analysis with missing data. Second Edition. Wiley series in probability and statistics. Wiley Interscience, New Jersey.
- Luks-Betleja K, Popp P, Janoszka B, Paschke H (2001)
Solid-phase microextraction of phthalates from water. *Journal of Chromatography A* 938, 93-101.
- MAFF, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (1995)
Phthalates in food.
<http://archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infosheet/1995/no60/60phthal.htm>

- MAFF, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (1996)
Phthalates in food.
<http://archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infosheet/1996/no82/82phthal.htm>
- Meek B, Boobis A, Crofton K, Heinemeyer G, van Raaij M, Vickers C (2011)
Risk assessment of combined exposure to multiple chemicals: A WHO/IPCS framework. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 60, 1-14.
- Mensink GBM, Bauch A, Vohmann C, Stahl A, Six J, Kohler S, Fischer J, Hesecker H (2007a)
EsKiMo – Das Ernährungsmodul im Kinder- und Jugendgesundheitssurvey (KiGGS).
Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 50, 902-908.
- Mensink GBM, Hesecker H, Richter A, Stahl A, Vohmann C (2007b) Ernährungsstudie als KiGGS Modul (EsKiMo). Forschungsbericht. Robert-Koch Institut, Berlin, Universität Paderborn.
- Mohamed MA, Ammar AS (2008)
Quantitative analysis of phthalates plasticizers in traditional Egyptian foods (Koushary and Foul Medams), black tea, instant coffee and bottled waters by solid phase extraction-capillary gas chromatography-mass spectroscopy. *American Journal of Food Technology* 3, 5, 341-346.
- MRI, Max Rubner-Institut (2008)
Nationale Verzehrsstudie II. Ergebnisbericht, Teil 1. Die bundesweite Befragung zur Ernährung von Jugendlichen und Erwachsenen. Max Rubner-Institut, Karlsruhe.
- MRI, Max Rubner-Institut (2009)
Datenzusammenstellung der NVS II für das Bundesinstitut für Risikobewertung, Karlsruhe.
- Müller AK, Nielsen E, Ladefoged O (2003)
Human exposure to selected phthalates in Denmark. Danish Veterinary and Food Administration, Fodevare Rapport 15.
- Müller B, Rath W (2004) Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen. *Coatings Compendien*, Vincentz Netzwerk, Hannover, 240-243.
- Oehme I, Klade M, Boogman P, Mötzl H, Tappler P, Ganglberger E, Geissler S, Mraz G (2005)
SIBAT Vorsorgende Sicherstellung der Innenraumluftqualität von Gebäuden – Anwendung von Toxizitätskriterien in der Materialbewertung. *Berichte aus Energie- und Umweltforschung* 28.
- Øie L, Hersoug L-G, Madsen J (1997)
Residential exposure to plasticizers and its possible role in the pathogenesis of asthma. *Environmental Health Perspectives* 105, 9, 972-978.
- Öko-Test (Hrsg) (2007a)
Test Kinderwurst. Öko-Test 7.
- Öko-Test (Hrsg) (2007b)
Test Salami. Öko-Test 10.
- Öko-Test (Hrsg) (2007c)
Test Butter. Öko-Test 2.
- Oomen A, Janssen P, Dusseldorp A, Noorlander C (2008)
Exposure to chemicals via house dust. RIVM Report 609021064/2008.
- Oomen AG, Versantvoort CHM, Duits MR, van de Kamp E, van Twillert K (2004)
Application of in vitro digestion models to assess release of lead and phthalate from toy matrices and azo dyes from textile. RIVM report 320102003/2004.

- Otake T, Yoshinaga J, Yanagisawa Y (2004)
Exposure to phthalate esters from indoor environment. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 14, 524–528.
- Page B, Lacroix G (1992)
Studies into the transfer and migration of phthalate esters from aluminium foil-paper laminates to butter and margarine. *Food additives and contaminants* 9, 3, 197-212.
- Page B, Lacroix G (1995)
The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985-1989: a survey. *Food additives and contaminants* 12, 1, 129-151.
- Peters JRB (2003)
Hazardous chemicals in consumer products. TNO-Report R&I-A R 2005/066. TNO Nederlands Organisation for Applied Scientific Research, Apeldoorn, The Netherlands. www.mep.tno.nl , Dossierrnr. 52003227.
- Peters RJB (2006)
Man-made chemicals in food products. TNO-Report 2006-A-R0095/B version 2.
- Petersen JH (1991)
Survey of di-(2-ethylhexyl)phthalate plasticizer contamination of retail danish milks. *Food additives and contaminants* 8, 6, 701-706.
- Pfannhauser W, Leitner E, Siegl H (1994)
Forschungsbericht: Phthalate in Lebensmitteln. Bundesministerium für Gesundheit und Konsumentenschutz, GZ. 353.064/0-III/9/94.
- Pfardt J (2004)
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) und Dibutylphthalate in einigen Lebensmitteln mit Kunststoffverpackungen und in Frauenmilch. *Deutsche Lebensmittelrundschau* 100, 11, 431-436
- Pfardt J, Bruns-Weller E (1999)
Die Phthalsäureester als eine Gruppe von Umweltchemikalien mit endokrinem Potential. Bericht über eine Auswertung der wissenschaftlichen Literatur sowie Messungen der Belastung von Lebensmitteln, Textilien und Hausstaub mit Phthalsäureestern. Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (Hrsg), Verbraucherschutz, Hannover.
- Pöhner A, Simrock S, Thumulla J, Weber S, Wirkner T (1998)
Hintergrundbelastung des Hausstaubes von Privathaushalten mit mittel- und schwerflüchtigen organischen Schadstoffen. *Zeitschrift für Umweltmedizin* 6, 6, 337-345.
- Polo M, Llompart M, Garcia-Jares C, Cela R (2005)
Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters. *Journal of Chromatography A* 1072, 63-72.
- Poulsen P, Schmidt A (2007)
A survey and health assessment of cosmetic products for children. Danish Environmental Protection Agency, Survey of Chemical Substances in Consumer Products 88.
- Punkert M (2008)
Überwachung in der Praxis: am Beispiel von "Verpackungen für Getreiderzeugnisse". Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V.
<http://www.agfdt.de/loads/lt08/punkteabb.pdf>
- RefXP (2010): <http://www.uba.de/gesundheit/methoden/xprob.htm>

- Rijk R, Ehlert K (2001)
Migration of phthalate plasticizers from soft PVC toys and childcare articles. TNO-Report.
- Rudel R, Camann D, Spengler J, Korn L, Brody J (2003)
Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ. Sci. Technol.* 37, 20, 4543-4553.
- Rudy H, Scholten G (2004)
Migration von Kunststoffstopfen und Naturkork, Was steckt dahinter? *das deutsche weinmagazin* 21, 10-13.
- Saido K, Tomono K, Taguchi H, Ishihara Y, Kuroki T (2001)
Kinetic study on phthalates, *J. Oleo Sci.* 50, 11, 875-881
- Schümann M, Zenie A (2008)
Estimation of health risks to consumers (children) of exposure to DEHP in air mattresses, 45TH Congress of the European Societies of Toxicology, EUROTOX2008, 05 – 08 October 2008, Rhodes, Greece.
- Sharmann M, Read M, Castle L, Gilbert J (1994)
Levels of di-(2-ethylhexyl)phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese. *Food additives and contaminants* 11, 3, 375-385.
- Shen H-Y, Jiang H-L, Mao H-L, Pan G, Zhou L, Cao Y-F (2007)
Simultaneous determination of seven phthalates and four parabens in cosmetic products using HPLC-DAD and GC-MS methods. *J. Sep. Sci.* 30, 48–54.
- Sieke C, Lindtner O, Banasiak U (2008)
Pflanzenschutzmittelrückstände, Nationales Monitoring, Abschätzung der Verbraucherexposition: Teil 2. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 104, 7, 336-342.
- Siersbæk-Nielsen K, Moholm Hansen J, Kampmann J, Kristensen M (1971)
Rapid evaluation of creatinine clearance. *Lancet* i, 1133-1136.
- Smith SA, Norris B (2003) Reducing the risk of choking hazards: Mouthing behaviour of children aged 1 month to 5 years. *Injury Control and Safety Promotion* 10, 3, 145-154.
- Sørensen L (2006)
Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20, 7, 1135.
- Stiftung Warentest (Hrsg) (2005a)
Test: Schmutziges Gold Olivenöl. *test* 10, 18-23.
- Stiftung Warentest (Hrsg) (2005b)
nach test-Qualitätsurteil "mangelhaft" Biozentrale ruft Olivenöl zurück.
<http://www.test.de/themen/essen-trinken/meldung/Nach-test-Qualitaetsurteil-mangelhaft-Biozentrale-ruft-Olivenoel-zurueck-1299653-2299653/>
- Stiftung Warentest (Hrsg) (2006)
Test: Zeit zu handeln Speiseöle. *test* 1, 23-24.
- Stiftung Warentest (Hrsg) (2007)
Test: Scharf und gefährlich Rückstände in Würzsoßen. *test* 7, 24-27.
- Ternes W, Täufel A, Tunger L, Zobel M (2007)
Lexikon der Lebensmittel und der Lebensmittelchemie. unveränderter Nachdruck der 4. Auflage. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart.

- Tønning K, Jacobsen E, Pedersen E, Strange M, Brunn Poulsen P, Møller L, Buchardt Boyd H (2009)
Survey and health assessment of the exposure of 2 year-olds to chemical substances in consumer products. Danish Environmental Protection Agency, Survey of Chemical Substances in Consumer Products 102.
- Tønning K, Malmgren-Hansen B, Jacobsen E, Pedersen E, Nilsson N (2010)
Phthalates in plastic sandals. Danish Environmental Protection Agency, Survey of Chemical Substances in Consumer Products 107.
- Tønning K, Pedersen E, Lomholt A, Malmgren-Hansen B, Woin P, Møller L, Bernth N (2008)
Survey, emission and health assessment of chemical substances in baby products. Danish Environmental Protection Agency, Survey of Chemical Substances in Consumer Products 90.
- Tsumara Y, Ishimitsu S, Kaihara A, Yoshii K, Nakamura Y, Tonogai Y (2002)
Phthalates, adipates, citrat and some of the other plasticizers detected in japanese retail foods: a survey. Journal of health science 48, 6, 493-502.
- Tulve NS, Suggs JC, McCurdy T, Cohen Hubal EA, Moya J (2002) Frequency of mouthing behavior in young children. J Exp Anal Environ Epidemiol 12, 259-264.
- TÜV Nord (1996)
Entwicklung und Erprobung von Standard-Messverfahren für die Bewertung des fahrzeugeigenen Beitrages zu organischen Luftverunreinigungen in Fahrgasträumen von Personenkraftwagen. Reprot Vol. I-III, Hamburg.
- US-EPA (1997)
Exposure Factors Handbook. Washington, DC, United States Environmental Protection Agency
<http://www.epa.gov/ncea/pdfs/efh/front.pdf>
- US-EPA (2001) General Principles For Performing Aggregate Exposure And Risk Assessments, Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs.
<http://www.epa.gov/pesticides/trac/science/aggregate.pdf>
- US-EPA (2002)
Child-specific Exposure Factors Handbook, National Center for Environmental Assessment–Washington Office, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 20460 EPA-600-P-00-002B.
- Van Engelen JGM, Heinemeyer G, Rodriguez C (2007)
Consumer exposure scenarios: development, challenges and possible solutions Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology (2007) 17, S26–S33.
- WHO/IPCS, World Health Organization / International Programme on Chemical Safety (2004)
Risk Assessment Terminology Harmonization Project Document No. 1, World Health Organisation, Geneva.
<http://www.who.int/ipcs/methods/harmonization/areas/ipcsterminologyparts1and2.pdf>
- WHO/IPCS, World Health Organization / International Programme on Chemical Safety (2005)
Principles of characterizing and applying Human Exposure Models. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety IPCS, Harmonization Project. Geneva.
- WHO/IPCS, World Health Organization / International Programme on Chemical Safety (2008)
Uncertainty and Data Quality in Exposure Assessment. Part 1: Guidance Document on characterizing and communicating uncertainty in exposure assessment. Part 2: Hallmarks of data quality in chemical exposure assessment. World Health Organization, IPCS Harmonization Project. Geneva.
http://www.who.int/ipcs/publications/methods/harmonization/exposure_assessment.pdf

- Wormuth M (2006a)
Consumer exposure to chemical substances with diverse applications – Contributions from retail products, building materials, and diffuse sources. Dissertation, ETH Zürich, No. 16252.
- Wormuth M, Scheringer M, Vollenweider M, Hungerbühler K (2006b)
What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? *Risk Analysis* 26, 3, 803-824.
- Xprob-Projekt: Mekel O, Mosbach-Schulz O, Schümann M, Okken P, Peters C, Hermann J, Hehl O, Bubenheim M, Fehr R, Timm J, (2006)
Evaluation von Standards und Modellen zur probabilistischen Expositionsabschätzung. Abschlussbericht zum X-prob-Projekt, Förderkennzeichen (UFOPLAN) 202 61 218/02
- Xu Y, Cohen Hubal E, Clausen P, Little JC (2009)
Predicting residential exposure to phthalate plasticizer emitted from vinyl flooring: A mechanistic analysis. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2374–2380.
- Ye C-W, Gao J, Yang C, Liu X-J, Li X-J, Pan S-Y (2009)
Development and application of an SPME/GC method for the determination of trace phthalates in beer using a calix[6]arene fiber. *Analytica Chimica Acta* 641, 64-74.