

**Länderuntersuchungsprogramm III  
(LUPE III)**

**Gesundheitliche Bedeutung von Phthalaten in Kindertagesstätten  
ein integrativer Ansatz zur Risikoabschätzung**



**Landesamt für Natur, Umwelt  
und Verbraucherschutz NRW**



**LAGeSo**

**Landeslabor Berlin-Brandenburg  
Landesamt für Gesundheit und Soziales  
Berlin**



**Bayerisches Landesamt für  
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit**

**H. Fromme<sup>1</sup>, L. Fembacher<sup>1</sup>, R. Schuster<sup>1</sup>, S. Dietrich<sup>1</sup>, M. Kiranoglu<sup>1</sup>,  
N. Meyer<sup>1</sup>, M. Kohlhuber, W. Völkel<sup>1</sup>**

**T. Lahrz<sup>2</sup>, R. Burghardt<sup>2</sup>, P. Pfeiler<sup>2</sup>**

**M. Kraft<sup>3</sup>, S. Sievering<sup>3</sup>, J. Braukmann<sup>3</sup>, M. Buss<sup>3</sup>, U. van Houten<sup>3</sup>,  
S. Lorusso<sup>3</sup>, H. Haarmann<sup>3</sup>, C. Brinkmann<sup>3</sup>**

**D. Kadler<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit,  
Sachgebiet Chemikaliensicherheit und Toxikologie  
Pfarrstraße 3, 80538 München

<sup>2</sup> Landeslabor Berlin-Brandenburg  
Abt IV - FB4 Umweltbezogener Gesundheitsschutz,  
Landesmessstelle für Gefahrstoffrecht und Innenraumhygiene  
Invalidenstraße 60, 10557 Berlin

<sup>3</sup> Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW  
Fachbereich Umweltmedizin, Toxikologie, Epidemiologie  
Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen

<sup>4</sup> Landesamt für Gesundheit und Soziales Berlin  
Abteilung Gesundheit –Umweltbezogener Gesundheitsschutz –  
Turmstraße 21, 10559 Berlin

Oktober 2012

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	4
2	Hintergrund .....	6
3	Zielsetzung .....	8
4	Methoden .....	8
4.1	Studienplanung / Studienkonzept.....	8
4.2	Rekrutierung der Kitas .....	9
4.3	Weiter studienvorbereitende Tätigkeiten .....	9
4.4	Ethikkommission .....	10
4.5	Probennahmeorte / Teilnehmer.....	10
4.6	Untersuchungsparameter.....	10
4.6.1	Allgemeine Raumluftparameter .....	10
4.6.2	Luftuntersuchungen auf Phthalate.....	10
4.6.3	Hausstaubuntersuchungen auf Phthalate.....	11
4.6.4	Metabolitenuntersuchung im Urin .....	12
4.7	Fragebögen .....	12
4.7.1	Elternfragebögen.....	12
4.7.2	Fragebogen zur Kindertagesstätte .....	13
4.8	Protokolle.....	13
4.8.1	Nutzungsprotokoll .....	13
4.8.2	Probenahmeprotokoll .....	14
4.9	Probenahme .....	14
4.9.1	Luftprobenahme zur Phthalatmessung.....	14
4.9.2	Staubprobenahme (sedimentierter Staub) zur Phthalatmessung.....	16
4.9.3	Urinprobenahme .....	18
4.10	Analytische Methoden.....	19
4.10.1	Messungen der Klimaparameter und Kohlendioxid .....	19
4.10.2	Messungen der Schwebstäube in der Innenraumluft.....	19
4.10.3	Messungen der Phthalate in der Innenraumluft .....	20
4.10.4	Messungen der Phthalate im Hausstaub.....	21
4.10.5	Messungen der Phthalatmetabolite im Urin .....	25
4.11	Statistische Methoden.....	26
5	Allgemeine Ergebnisse.....	27
5.1	Fragebogeneingang.....	27
5.2	Charakterisierung der Studienpopulation .....	27
5.2.1	Allgemeine Daten der Kinder.....	27
6	Ergebnisse der Messparameter.....	31
6.1	Ergebnisse zu den Raumklimaparametern.....	31
6.2	Ergebnisse zu Feinstäuben in der Innenraumluft .....	33
6.3	Ergebnisse von Phthalaten in der Innenraumluft.....	35
6.4	Ergebnisse von Phthalaten im Hausstaub.....	42
6.5	Ergebnisse der Metabolitenausscheidung im Urin.....	49
6.5.1	Metabolite im Urin nach Kitabesuch .....	49
6.5.2	Vergleich der Ausscheidung vor und nach dem Kita-Besuch.....	52
6.5.3	Vergleich der 10 am höchsten und geringsten belasteten Einrichtungen.....	55
6.5.4	Vergleich der Gesamtzufuhr mit der Zufuhr über Hausstaub .....	57
7	Vergleich der Ergebnisse mit anderen Studien.....	59
7.1	Vergleich der Abendurin-Ergebnisse mit Referenzwerten .....	59
7.2	Berechnete tägliche Zufuhr im Vergleich zum TDI-Wert.....	62
7.3	Vergleich der Staub-Ergebnisse mit der BUND-Untersuchung.....	66
8	Zusammenfassung.....	68
9	Referenzen.....	72

## 1 Einleitung

Kinder sind in besonderer Weise den vielfältigen Belastungen aus der Umwelt ausgesetzt, da sie aufgrund ihres Wachstums in Relation zum Erwachsenen mehr Nahrung aufnehmen und zusätzliche Expositionswege wie die Staubingestion eine größere Rolle spielen. Neben sozialen und psychosozialen Einflussfaktoren spielen daher insbesondere chemische Noxen eine größere Rolle. Aufgrund der höheren Exposition im Vergleich zum Erwachsenen und der größeren Empfindlichkeit während der Wachstumsphase können daher Gesundheit und Entwicklung der Kinder nachteilig beeinträchtigt werden. In diesem Zusammenhang ist zu bedenken, dass eine Vielzahl an unterschiedlichen Chemikalien in großem Umfang weltweit eingesetzt wird. Viele von ihnen sind auch im unmittelbaren Lebensbereich von Kindern zu finden. Das Wissen hierzu ist allerdings sehr begrenzt, da im Rahmen der behördlichen Überwachung im Wesentlichen nur die Schadstoffgehalte in Produkten und Bedarfsgegenständen gemessen werden.

Eine Stoffgruppe, die durch eine Veröffentlichung des BUND in 2011 erneut besonders in den Fokus der Öffentlichkeit geraten ist, sind die Phthalate (BUND 2011). Aus toxikologischer Sicht sind einige Vertreter dieser Substanzklasse insbesondere auf Grund ihrer Reproduktionstoxizität von Bedeutung. Insbesondere das Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) wurde im Rahmen der BUND-Studie in sehr hohen Gehalten von bis zu 13.330 mg/kg im Hausstaub von deutschen Kindertagesstätten gefunden. Auch verschiedene andere Studien haben gezeigt, dass die Phthalatbelastung im Hausstaub insbesondere von Kindertagesstätten besonders hoch sein kann.

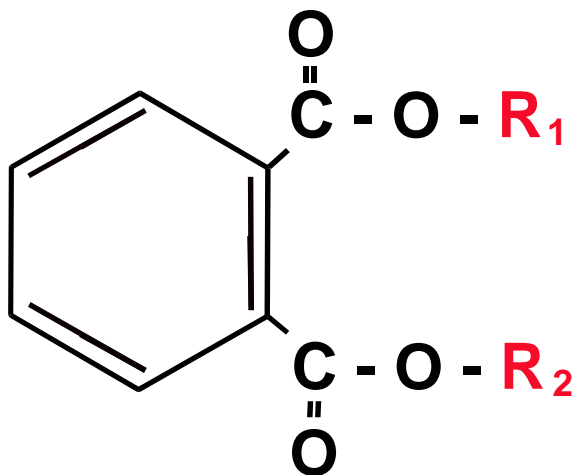
Die Hauptaufnahmekategorie der meisten Phthalate ist auch bei Kindern üblicherweise die Nahrung (COT 2011, Fromme et al. 2012). Phthalathaltiges Spielzeug, das von Babys und Kleinkindern in den Mund genommen wird, stellt eine weitere Phthalatquelle dar. Darüber hinaus wird diskutiert, ob auch die Staubaufnahme durch Hand-Mund-Kontakt in der Altersgruppe der Kitakinder eine mögliche relevante Aufnahmequelle darstellen könnte. Ursachen hierfür sind in diesen Einrichtungen z. B. öfter vorkommende PVC-Böden und Spielzeuge, denen Phthalate als Weichmacher zugesetzt wurden. Unklar ist jedoch, in welchem Umfang staubgebundene Phthalate zur internen Gesamtbelastung der Kinder beitragen, da bisher Studien fehlen, die sowohl die externe als auch die interne Belastung zeitgleich bestimmt haben.

Es bestehen somit Wissenslücken hinsichtlich der internen Phthalatbelastung von Kindern unterhalb von 6 Jahren und inwieweit Phthalate aus dem Staub von Kindertagesstätten zur Phthalat-Gesamtbelastung dieser Kinder beitragen. Möglicherweise nehmen Kleinkinder in diesen Einrichtungen größere Mengen belasteten Bodenstaubs auf. Damit hätten sie ein im

Vergleich zum Erwachsenen ggf. auch höheres Gesundheitsrisiko. Die vorgenannten Messergebnisse des BUND erscheinen grundsätzlich in der Höhe plausibel, da sie sich in Größenordnungen bewegen, die in den letzten zehn bis zwölf Jahren in Wohnräumen und vereinzelt auch in Kitas beobachtet wurden (Butte et al. 2001; Becker et al. 2004; Kersten und Reich 2003; Fromme et al. 2004; Nagorka et al. 2010).

## 2 Hintergrund

Phthalate sind Ester der 1,2-Benzoldicarbonsäure (ortho-Phthalsäure) und befinden sich seit über 40 Jahren im großtechnischen Einsatz. Ihre chemische Struktur ist in der Abbildung 1 dargestellt. Aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Charakteristika werden Phthalate, und vor allen Dingen das DEHP, zu ungefähr 90 % als Weichmacher, insbesondere bei der Herstellung von Weich-PVC und anderen Polymerisaten, eingesetzt. Deshalb finden sie derzeit Anwendung in vielen Produkten der Medizin wie Infusions- und Dialysebeuteln, Handschuhen und Kontaktlinsen. Weitere Anwendungsbereiche sind der Einsatz als Dielektrikum in Kondensatoren, Entschäumer bei der Papierherstellung, Emulgatoren für Kosmetika, Hilfsstoffe in Pharmaka, Textilhilfsstoffe, Beschichtungssysteme, Formulierungsmittel in Pestiziden, Betonzusatzstoffe, in Klebstoffen, Farben/Lacken und Dichtungsmassen.



**Abb. 1:** Chemische Struktur der Phthalatester ( $R_1$  und  $R_2$  sind unterschiedlich lineare oder verzweigte Alkohole, häufig enthalten Phthalate gleiche Alkohole ( $R_1 = R_2$ ) z.B. DEHP)

Grundsätzlich ist der Eintrag in die Umwelt im Rahmen von Produktion und Verteilung während der Herstellung der Endprodukte, ihrem Gebrauch und ihrer Entsorgung gegeben, wobei Herstellung und Verwendung der Endprodukte den größten Mengenanteil stellen. Insbesondere aufgrund des Einsatzes als Weichmacher in einer Vielzahl von Produkten können Phthalate mittlerweile in allen Umweltkompartimenten und im menschlichen Organismus nachgewiesen werden (Becker et al. 2004; Fromme et al. 2004; Fromme et al. 2007, Fromme et al. 2010; Fromme et al. 2011a,b).

Um die Exposition des Verbrauchers zu minimieren, wurden in der EU inzwischen gesetzliche Regelungen zur Begrenzung z.B. in Kinderspielzeugen und Kosmetika getroffen. Darüber hinaus sind einige Phthalate unter REACH geregelt worden.

Beobachtungen zu chronischen Wirkungen beim Menschen liegen bisher nur sehr begrenzt vor (Hauser & Calafat 2005). In einer epidemiologischen Untersuchung an 168 Männern ließ sich erstmals ein statistisch bedeutsamer Zusammenhang zwischen Spermiengehalt, -motilität und -morphologie und den Gehalten an Phthalatmetaboliten im Urin beobachten (Duty et al. 2003). Aus anderen epidemiologischen Studien gibt es erste Hinweise eines Zusammenhangs zwischen der Phthalatexposition und einer verkürzten Schwangerschaftsdauer, der Ausprägung einer Endometriose und der frühzeitigen Brustentwicklung bei jungen Frauen sowie der Zunahme an frühkindlichen Ekzemen (Latini et al. 2003; Corbellis et al. 2003; Colon et al. 2000, Just et al. 2012). Möglicherweise steht bei Kindern die Zunahme an Asthma und Allergien im Zusammenhang mit der Phthalatexposition aus dem häuslichen Umfeld (Jaakkola und Knight 2008).

Wesentliche Eckpunkte zu Exposition und Toxikologie von verschiedenen Phthalaten wie z.B. DEHP wurden in umfangreichen „Risk Assessment Reports“ der EU und des amerikanischen NTP zusammengestellt. Weitere aktuelle Arbeiten zur Toxikologie finden sich in Kamrin (2009), Lyche et al. (2009) und Kessler et al. (2012). DEHP erwies sich im Tierexperiment bei Ratten nach oraler Aufnahme als toxikologisch wirksamster Phthalsäureester mit den Testes als empfindlichstem Organ. Testes-toxische und daraus hervorgehende antiandrogene Wirkungen waren dabei abhängig von der Dosis und dem Alter der Versuchstiere, wobei jüngere Tiere empfindlicher waren. Diese Effekte von DEHP werden auf Metabolite zurückgeführt, wobei Mono-(2-ethylhexyl)phthalat (MEHP) im Vordergrund steht (Daalgard et al. 2001; Jones et al. 1993; Li et al. 2000; Richburg and Boekelheide 1996; Sjöberg et al. 1986b; Svechnikov et al. 2008; Teirlynck et al. 1988). Zwei weitere DEHP-Metabolite, Mono-(2-ethyl-5-hydroxyhexyl)phthalat (5OH-MEHP) und Mono-(2-ethyl-5-oxohexyl)phthalat (5oxo-MEHP) wirken nach in-vitro-Befunden embryotoxisch und antiandrogen (Regnier et al. 2004, Stroheker et al. 2005).

In den Primaten Marmoset- und Cynomolgus-Affen wirkte DEHP nicht toxisch. Die Unempfindlichkeit von Marmosets im Vergleich zu Ratten wurde zumindest teilweise auf das spe-zies-spezifische toxikokinetische Verhalten von DEHP und seinem Metaboliten MEHP zurückgeführt, das bei gleicher DEHP-Dosis zu einer geringeren inneren MEHP-Belastung bei Marmosets führt (Kessler et al. 2004).

Die Phthalate DEHP, DiBP, DnBP und BBzP sind wegen ihrer Reproduktionstoxizität in den Anhang XIV der REACH-Verordnung aufgenommen wurden und zukünftig zulassungspflichtig (ab 21.02.2015).

### **3 Zielsetzung**

Aus den Belastungsdaten in der vom BUND veröffentlichten Arbeit kann geschlossen werden, dass rechnerisch die aus toxikologischer Sicht duldbare tägliche Aufnahme in Kitas überschritten werden kann. Allerdings ist nicht bekannt, ob die aktuell nachweisbare interne Belastung von Kleinkindern mit Phthalaten im Zusammenhang zu den Gehalten im Hausstaub von Kindertagesstätten steht. Um diese Lücken zu schließen haben die Länder Bayern, Berlin und Nordrhein-Westfalen ein gemeinsames Projekt im Rahmen der Länderuntersuchungsprogramme (LUPE) geplant und durchgeführt. Durch diesen länderübergreifenden Ansatz und die damit statistisch hohe Aussagekraft wurden Studienergebnisse mit repräsentativem Charakter erzielt, die eine Übertragbarkeit auf vergleichbare Situationen in anderen Kitas ermöglichen. Vor diesem Hintergrund ist es sinnvoll im Rahmen eines Human-Biomonitorings zu untersuchen, ob und wenn ja zu welchem Anteil die Phthalatgehalte im Hausstaub bzw. im luftgetragenen Staub für die innere Belastung verantwortlich sein können.

Zur validen Darstellung der Risikosituation ist es vor diesem Hintergrund erforderlich, die aktuelle Expositionssituation von Kindern in Kindertagesstätten, in denen sich die Kinder zu einem Großteil des Tages aufhalten, zu erheben und im Vergleich mit den Kenntnissen zu gesundheitlichen Wirkungen zu beurteilen. Erst auf der Basis dieser Daten lassen sich begründete Schritte und ggf. Maßnahmen formulieren.

### **4 Methoden**

#### **4.1 Studienplanung / Studienkonzept**

Die Studienplanung erfolgte in Kooperation und Abstimmung zwischen dem Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL), dem Landeslabor Berlin-Brandenburg (LLBB) und dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV NRW). Das Studienkonzept wurde gemeinsam von den Kooperationspartnern entwickelt und abgestimmt.

In den drei Bundesländern Bayern, Berlin und Nordrhein-Westfalen sollten im Rahmen einer Querschnittsstudie in jeweils ca. 20 Kindertagesstätten die Konzentrationen verschiedener Phthalate in der Luft (gasförmig und partikelgebunden) und im deponierten Staub bestimmt werden. Darüber hinaus wurden allgemeine Raumluftparameter wie die Temperatur, die relative Luftfeuchte, der Luftdruck und die CO<sub>2</sub>-Konzentration gemessen sowie die Partikelanzahl bzw. die Partikelmasse erfasst. Teilweise wurden in der Außenluft die Temperatur, die relative Luftfeuchte, der Luftdruck und die CO<sub>2</sub>-Konzentration gemessen.



Zusätzlich wurde ein Human-Biomonitoring an ca. 10 Kindern im Alter von 2 bis 6 Jahren pro Einrichtung durchgeführt. Dazu wurden zu unterschiedlichen Tageszeiten Urinproben der Kinder eingesammelt: an Montagen der zu Hause aufgefangene Morgenurin, nach dem Mittagessen der in der Kita abgegebene Urin und der letzte am Tag gewonnene Urin (am Abend, wiederum zu Hause aufgefangen).

Zur Bestimmung von Einflussgrößen aus häuslichem Umfeld und Kindertagesstätte auf die innere Belastung der Kinder bzw. die Innenraumbelastung der Kita wurden Elternfragebögen und Fragebögen zur Kindertagesstätte ausgefüllt und ausgewertet.

## **4.2 Rekrutierung der Kitas**

Die Auswahl der Kitas erfolgte über die zuständigen Gesundheitsämter oder durch direkte Ansprache von kommunalen Trägern bzw. Einrichtungen. Es sollten Kindertagesstätten jeweils verteilt über Bayern, Berlin und Nordrhein-Westfalen untersucht und soweit wie möglich städtische und ländliche Gebiete einbezogen werden. Weitere Auswahlkriterien wie Kitakonzeptbezogene Unterschiede im Spielzeugangebot (z. B. kein Spielzeug oder überwiegend Holzspielzeug im Gegensatz zu „normalen“ Spielzeugangeboten) oder Unterschiede bezogen auf die Baumaterialien (z. B. PVC-Bodenbelag oder anderer Bodenbelag) oder andere das Gebäude betreffende Parameter wie z. B. das Alter des Gebäudes sollten ebenfalls Berücksichtigung finden. Außerdem sollte nach Möglichkeit eine ausreichende Anzahl von Kindern im Alter von 2 bis 5 Jahren diese Einrichtungen besuchen. Am Messtag sollten die Probanden in der Kita ganztägig anwesend sein und sich überwiegend in dem Gruppenraum aufhalten, in dem die Probenahmen und Messungen durchgeführt wurden.

## **4.3 Weiter studienvorbereitende Tätigkeiten**

Die übrigen studienvorbereitenden Tätigkeiten sind im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst.

- Fragebogenentwicklung (Elternfragebogen und Fragebogen zur Kindertagesstätte), Entwicklung von Informationsmaterial für die Gesundheitsämter, die Kindertagesstätten und die Eltern, Anschreiben an die Gesundheitsämter, die Kindertagesstätten und die Eltern, Entwerfen und Anpassen von Probenahme- und Nutzungsprotokollen, Beiblättern, Tabellen, Erfassungsbögen zur Urinsammlung, Einverständniserklärung
- Qualitätssicherung: Einarbeitung der Mitarbeiter, Testläufe zu den unterschiedlichen Messungen

- Planung des Datenschutzkonzeptes
- Antrag bei der Ethikkommission
- Detailplanung der Feldphase und Abstimmung der Kooperationspartner
- Beschaffung unterschiedlicher Geräte und Materialien
- Validierung der Methoden Human-Biomonitoring Analytik

#### **4.4 Ethikkommission**

Die Ethikkommission der Bayerischen Landesärztekammer stimmte dem Studienkonzept (Antrag vom 27.06.2011, Zustimmung am 04.07.2011, Ethik-Kommission-Nr. 11053) zu.

#### **4.5 Probennahmeorte / Teilnehmer**

Die Messungen in den Kitas in NRW erfolgten in der Zeit vom 28.11.2011 bis zum 18.04.2012. Es wurden 23 Kitas beprobt. In NRW waren folgende Kreise und kreisfreie Städte beteiligt: Essen, Dortmund, Mülheim, Coesfeld, Paderborn, Heinsberg und Köln. In Bayern wurden zwischen dem 16.1.2012 und dem 26.3.2012 in insgesamt 22 Kitas Proben genommen. Es handelt sich um Einrichtungen in der Stadt München und den Landkreisen Dachau, Landshut, Erding und München-Land. Im Land Berlin wurden insgesamt 18 Kitas in der Zeit vom 20.12.11 bis zum 3.5.2012 untersucht. Insgesamt nahmen 668 Kinder an der Studie teil.

#### **4.6 Untersuchungsparameter**

##### **4.6.1 Allgemeine Raumluftparameter**

Zur Charakterisierung der allgemeinen Raumluftbedingungen wurden folgende Parameter untersucht:

- Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)
- Temperatur
- relative Feuchte
- Feinstaub (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>)

##### **4.6.2 Luftuntersuchungen auf Phthalate**

Folgende Untersuchungsparameter wurden berücksichtigt:

- DMP, Dimethylphthalat
- DEP, Diethylphthalat
- DnBP, Di-n-butylphthalat
- DiBP, Di-iso-butylphthalat

- DnPP, Di-n-pentylphthalat
- BBzP, Butylbenzylphthalat
- DEHP, Di(2-ethylhexyl)phthalat
- DcHP, Dicyclohexylphthalat
- DiNP, Di-iso-nonylphthalat
- DiDP, Di-iso-decylphthalat

#### **4.6.3 Hausstaubuntersuchungen auf Phthalate**

Folgende Untersuchungsparameter wurden berücksichtigt:

- DMP, Dimethylphthalat
- DEP, Diethylphthalat
- DnPrP, Di-n-propylphthalat
- DnBP, Di-n-butylphthalat
- DiBP, Di-iso-butylphthalat
- DnPP, Di-n-pentylphthalat
- BBzP, Butylbenzylphthalat
- DEHP, Di(2-ethylhexyl)phthalat
- DcHP, Dicyclohexylphthalat
- DiNP, Di-iso-nonylphthalat
- DiDP, Di-iso-decylphthalat
- DAIP, Diallylphthalat
- DPhP, Diphenylphthalat
- DnOP, Di-n-octylphthalat

#### 4.6.4 Metabolitenuntersuchung im Urin

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Metabolite der Phthalatdiester wurden im Urin analysiert.

**Tab. 1:** Ausgangssubstanzen und Metabolite der Untersuchung

<b>Ausgangssubstanz</b>	<b>Kurzname</b>	<b>Metabolit</b>	<b>Kurzname</b>
Diethylphthalat	DEP	Mono-ethylphthalat	MEP
Di-n-butylphthalat	DnBP	Mono-n-butylphthalat	MnBP
Di-isobutylphthalat	DiBP	Mono-isobutylphthalat	MiBP
Di-n-pentylphthalat	DnPP	Mono-(4-hydroxypentyl)phthalate	MHPP
Di-isopentylphthalat	DiPP	Mono-isopentylphthalat	MiPP
Benzylbutylphthalat	BBzP	Mono-benzylphthalat	MBzP
Di-2-ethylhexylphthalat	DEHP	Mono-(2-ethyl-5-oxohexyl)phthalat Mono-(2-ethyl-5-hydroxyhexyl)phthalat	5oxo-MEHP 5OH-MEHP
Di-n-octylphthalat	DnOP	Mono-n-octylphthalat	MnOP
Di-isononylphthalat	DiNP	Mono-4-methyl-7-oxo-octylphthalat	7oxo-MiNP
Di-isodecylphthalat	DiDP	6OH-Mono-propylheptylphthalat	OH-MiDP

## 4.7 Fragebögen

### 4.7.1 Elternfragebögen

Die Eltern der Teilnehmerinnen / Teilnehmer erhielten ca. 1 Woche vor dem Messtag einen Fragebogen zum Selbstauffüllen. In diesem Fragebogen wurden insbesondere Angaben zum Kind und zur häuslichen Umgebung des Kindes abgefragt.

Neben Alter, Geschlecht, Größe und Gewicht wurden darin Angaben zum Geburtsland der Eltern, zur Einnahme von Medikamenten bzw. Nahrungsergänzungsmitteln und dessen Verabreichungsform, Angaben zum Stillverhalten der Mutter, zur Ernährung des Kindes am Tag vor der Probenahme und der Verpackung der Lebensmittel erfragt. Außerdem wurden Daten zur Länge des Aufenthaltes in der Wohnung und in der Kindertagesstätte, zum Typ des Wohnhauses und zu den Bodenbelägen, zur Häufigkeit der Verwendung und Art von Pflege- und Reinigungsmitteln, zu Tapeten bzw. Anstrichen von Wand- und Deckenflächen, zum

Kontakt mit Kunststoffspielzeug, zu den Körperpflegemitteln und zu den elektrischen Geräten im Haushalt aufgenommen.

Am Untersuchungstag wurden die Elternfragebögen auf Plausibilität und Vollständigkeit geprüft und soweit möglich zusammen mit den Eltern korrigiert bzw. ergänzt.

#### **4.7.2 Fragebogen zur Kindertagesstätte**

Der Fragebogen wurde entweder am Untersuchungstag durch die Probenehmer mit Hilfe der Beschäftigten ausgefüllt oder der Leitung der Kindertagesstätte ca. 2-3 Wochen vor der Messung zugeschickt. Seitens der Probenehmer wurde darum gebeten, Fragen, die von dem Kita-Personal und den Probenehmern vor Ort nicht eigenständig beantwortet werden konnten, im Vorfeld zu klären.

Der Fragebogen umfasste Angaben zum Umfeld der Kindertagesstätte (ländlicher / städtischer Bereich, Verkehrsdichte, Entfernung zur Straße, Industrieanlagen in der Umgebung), Angaben zum Gebäude (bzgl. Alter und verwendeter Baumaterialien, bzgl. Sanierungen, Fenstern, Heizung, Klimaanlage und Energieverbrauch) und Angaben zum Raum, in dem die Messung stattfand (Raumvolumen, Lage, Heizung, Fenster). Auch die Ausstattung des Raumes wurde erfasst (Bodenbelag, Vorhänge, absolute Menge und prozentualer Anteil an Kunststoffspielzeug, Oberfläche und Material der Möbel, sonstige Kunststoffgegenstände und Material von Wänden und Decke). Darüber hinaus wurden Daten zur Belegung des Raumes am Messtag und die Aufenthaltsdauer der Kinder aufgenommen, sowie zur Reinigung (Häufigkeit, Art, Putzmittel), zu den Beschäftigungen am Messtag und zum Lüftungsverhalten. Mit den letzten Fragen wurden Informationen zur Renovierung des Raumes innerhalb des letzten Jahres, zu Besonderheiten der Einrichtung (z. B. besonderes Raumkonzept) und zur Altersstruktur der Kinder in der Gruppe festgehalten.

### **4.8 Protokolle**

#### **4.8.1 Nutzungsprotokoll**

Pro Kindertagesstätte wurde ein Nutzungsprotokoll angefertigt. In das Protokoll wurde eingetragen, wie viele Personen (unterteilt in Probenehmerinnen/Probenehmer, Erzieherinnen/Erzieher und Kinder) sich im Durchschnitt pro Stunde in dem Gruppenraum aufhielten und wie viele Minuten pro Stunde den unterschiedlichen Aktivitätsgraden „leicht“, „mäßig“ oder „intensiv“ zugeordnet werden konnten. Außerdem wurde festgehalten, ob Kerzen und wenn ja, in welchem Umfang brannten (z. B. relevant für die Messung des Partikelanzahlmessgerätes, brennende Kerzen können das Ergebnis erheblich beeinflussen). Zusätzlich wurde das Lüftungsverhalten am Messtag dokumentiert: es sollte festgehalten werden, wie

viele Minuten pro Stunde 1) die Tür bei geschlossenen Fenstern geöffnet war, 2) die Fenster geschlossen, 3) die Fenster gekippt, 4) die Fenster weit geöffnet und 5) Fenster und Tür gleichzeitig weit geöffnet waren.

#### **4.8.2 Probenahmeprotokoll**

Das Probenahmeprotokoll wurde parallel zu den Messungen in jeder Kindertagesstätte geführt. Im Probenahmeprotokoll wurde registriert, welche Pumpe für welche Messung eingesetzt wurde und zu welcher Uhrzeit die verschiedenen Messungen der Phthalate und der Raumluftparameter (Temperatur, relative Luftfeuchte, Luftdruck und CO<sub>2</sub>-Konzentration, Partikel) gestartet und beendet wurden.

Darüber hinaus wurden die Nummern der Probenahmeköpfe bzw. Sammelmedien erfasst und der Probenahmeort mit räumlichem Abstand der Filterköpfe zu Boden und Wand. Zusätzlich wurden Angaben zur Sonneneinstrahlung durch die Fenster und zu den Witterungs- und Windverhältnissen erhoben.

### **4.9 Probenahme**

#### **4.9.1 Luftprobenahme zur Phthalatmessung**

Wie oben bereits erläutert, wurden im Rahmen der Luftuntersuchung in den Kindertagesstätten sowohl die Phthalate im einatembaren Staub sowie in der Gasphase gesammelt. Dazu wurde ein Probenahmesystem mit einem Glasfaserfilter und einem Filter aus Polyurethanschaum ausgerüstet und in Atemhöhe der Kinder angebracht. Auf dem Glasfaserfilter wurden die staubgebundenen Phthalate abgeschieden und am Polyurethanschaum wurden die nicht im Glasfaserfilter adsorbierten flüchtigeren Phthalate der Gasphase angereichert.

Die Probenahmesysteme wurden mit einem definierten und konstanten Luft-Volumenstrom von 3,5 l/min durchströmt und über die Laufzeit der Pumpen wurde das Gesamtvolumen der Luft bestimmt. Die Luft wurde zunächst durch den Glasfaserfilter und anschließend durch den Polyurethanschaum gesaugt. Die Laufzeit dieses Probenahmeverganges wurde aufgezeichnet und betrug mindestens 6 h und erfolgte unter Nutzungsbedingungen während des Aufenthaltes der Kinder im Gruppenraum

Als Probenahmekopf diente das GGP Probenahmesystem für die personenbezogene Gas- und E-Staub- (einatembar) Probenahme des IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung DGUV; Bezugsquelle: GSA Messgerätebau GmbH, 41469 Neuss). Der Dichtring am Pumpenanschluss wurde aufgrund Phthalatbelastung entfernt. Die

Teile des Probenahmekopfes einschließlich der Filterkassette (Polyoxymethylen-Copolymer) wurden vor jeder Probenahme mit Aceton oder tert.-Butylmethylether (MTBE) gespült.

Die Glasfaserfilter (Typ 37 mm Macherey-Nagel MN 85/90 BF - bindemittelfrei) zum Sammeln des Feinstaubes in der Luft der Kindertagesstätten wurden im Labor konditioniert (ausglühen für mindestens 12 Stunden bei 500 °C) und zum Transport in Aluminiumfolie verpackt. Nur am Messtag und zum Einsetzen in die Filterkassette wurden die Filter der Aluminiumfolie entnommen. Zum Einsetzen wurden Pinzetten verwendet, die thermisch dekontaminiert oder mit Aceton gesäubert, getrocknet und anschließend in Aluminiumfolie eingewickelt gelagert wurden. Zur Vermeidung von Kontaminationen trugen die Probenehmer bei allen Arbeiten mit Glasfaserfiltern Baumwollhandschuhe.

Zur Bestimmung von Transport- oder anderen Einflüssen wurde in jeder Kindertagesstätte ein weiterer Glasfaserfilter mitgeführt, der als Feldblindwert für die Phthalatmessung diente. Dieser Filter verblieb in der Aluminiumfolie und wurde in der Nähe der Messapparatur deponiert oder in einen Probenahmekopf eingesetzt, durch den keine Luft gefördert wurde.



**Abb. 2:** GGP-Probenahmekopf mit Filterkassette mit bestücktem Glasfaserfilter und PU-Schaum-Plugs

Die für diese Messung benötigten Polyurethanschäume (Sigma-Aldrich Supelco 2060-U Cleanded Small PUF Plugs, 7.6cm, ORBO™ 1000 Precleaned Small PUF Plug, Replacement) wurden ebenfalls im Labor konditioniert (4malige Hochdruck-Lösemittelextraktion mit tert.-Butylmethylether (MTBE) bei 100 °C, 100 bar, 3 Minuten) und in ebenfalls gereinigten Braunglasgefäßen mit Schraubverschluss und im Deckel eingelegter Aluminiumfolie transportiert und aufbewahrt. Zur Messung wurden die Polyurethanschäumfilter mit Pinzetten (wie

oben beschrieben vorbehandelt) dem Glasgefäß entnommen und vorsichtig in die dafür vorgesehene Vorrichtung des Filterkopfes geschoben. Zur Vermeidung von Querkontaminationen trugen die Probenehmer Baumwollhandschuhe.



**Abb. 3:** Messaufbau in einer Kindertagesstätte

#### **4.9.2 Staubprobenahme (sedimentierter Staub) zur Phthalatmessung**

Zur Messung der Phthalate im deponierten Staub wurde am Ende eines Messtages nach Abschaltung der anderen Messapparaturen eine Probe sedimentierten Staubes gesammelt. Zu diesem Zweck wurde der ALK-Abello Probenahmekopf (Bezugsquelle: ALK-Abello Arzneimittel GmbH, 22880 Wedel) verwendet, der auf einen handelsüblichen Staubsauger aufgesteckt werden konnte. Er bestand aus Kunststoff und fixiert eine Filterkassette für 70 mm Rundfilter. An Stelle des zugehörigen Filterstützbodens aus Kunststoff wurde ein Edelmetallgitter eingelegt, auf das der zur Staubabscheidung dienende Glasfaserfilter (Typ 70 mm Macherey-Nagel MN 85/90 BF - bindemittelfrei) gelegt werden konnte. Die Vorgehensweise bei der Konditionierung der Glasfaserfilter und bei den Arbeiten mit den Glasfaserfiltern in den Kitas entsprach der Vorgehensweise mit den Glasfaserfiltern zur Sammlung des Feinstaubes in der Luft. Mit Hilfe eines handelsüblichen Staubsaugers wurde eine Querschnittsprobe vom Boden des Gruppenraumes über einen Zeitraum von ca. 5 -10 min. mit kleiner Leistung aufgesaugt. Falls die gesammelte Staubmenge zu gering ausfiel, wurde länger gesaugt und die Dauer des Saugvorganges dokumentiert. Vor dem Verpacken des Filters mit der Staubprobe



in gereinigte Aluminiumfolie wurden grobe Fremdkörper und Sandanteile entfernt. Die Phthalat-Blindwerte des Probensammelvorgangs wurde analog Fromme et al. 2010 durch 5-minütiges aufsaugen von ca. 1 Gramm Florisil®, das bei 400 °C ausgeheizt und auf Alufolie ausgebreitet wurde, bestimmt. Die Blindwerte der Probenahme unterschieden sich statistisch nicht von den Blindwerten der ausgeheizten Glasfaserfilter bzw. der analytischen Aufarbeitung an sich.



**Abb.4:** ALK-Abello Staubprobensammler mit Edelstahl-Stützgitter



**Abb. 5:** ALK-Abello Staubprobensammler am Staubsauger während Blindwert-Versuch

### 4.9.3 Urinprobenahme

Die Urinproben der Kinder wurden zu unterschiedlichen Tageszeiten gesammelt: morgens nach dem Aufstehen, im Laufe des Nachmittages und abends vor dem Schlafengehen.

Um im Hinblick auf die innere Belastung der Kinder die Einflüsse aus dem häuslichen Umfeld deutlich von denen in der Kindertagesstätte abzugrenzen, wurden nur Eltern in Kindertagesstätten, die montags beprobt wurden, gebeten, den Morgenurin (der erste am Morgen abgegebene Urin) ihrer Kinder aufzufangen.

Alle Eltern wurden gebeten, am Abend den letzten Urin der Kinder vor dem Schlafengehen aufzufangen. Die Uhrzeit der Urinabgabe sollte notiert und der Urin über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt werden. Am nächsten Morgen sollte der Urin in der Kita abgegeben werden, er wurde dann gekühlt ins jeweilige Landesamt transportiert.

In den Kindertagesstätten wurden die von den Kindern im Laufe des Nachmittags abgegebenen Urinproben eingesammelt. Der Urin wurde in Einsatzbidets aufgefangen, für den Transport in 100 ml Schraubbecher aus Polypropylen umgefüllt und sofort gekühlt. Jede Urinabgabe wurde auf dem Becher und auf einem Beiblatt dokumentiert (Uhrzeit, Kennziffer der Kindertagesstätte und des Probanden). Die gekühlten Urinproben wurden danach portioniert und bis zur Analyse eingefroren. Vor erneutem Einsatz eines Bidets erfolgte die Reinigung mit Wasser und einem Flächendesinfektionsmittel.

## 4.10 Analytische Methoden

### 4.10.1 Messungen der Klimaparameter und Kohlendioxid

Das Kombi-Messgerät Testo 445 (Fa. Testo, Lenzkirch) wurde zur Bestimmung der Raumklimaparameter Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Temperatur (T) und der relativen Luftfeuchtigkeit (rF) benutzt. Es dient zur Anzeige und Speicherung der Raumklimaparameter. Im 3-Kanal-Betrieb (CO<sub>2</sub>, T, rF) wurden bei einem Messintervall von einer Minute die Daten von zwei Messzeiträumen (je Messzeitraum ca. 300 min.) aufgezeichnet.

Alle benutzten Kombi-Messgeräte und Sonden verfügen über ein gültiges Kalibrier-Zertifikat der Fa. Testo, welches unter Beachtung der DIN EN ISO 9001:2000 erstellt wurde. Die für diesen Vorgang angefertigten Dokumentationen können bei Bedarf eingesehen werden, alle erforderlichen Messdaten sind auf dem Kalibrier-Zertifikat aufgelistet.

Die Parameter Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit wurden mit einem Standard-Raumklimafühler (Fa. Testo, Lenzkirch) bestimmt. Die Temperatur wurde mit einem NTC-Sensor in einem Bereich von -20 °C bis +70 °C gemessen, die relative Luftfeuchtigkeit wurde mit einem kapazitiven Sensor im Bereich von 0 % bis 100 %rF bestimmt. Die Auflösung der Kombisonde beträgt für die Temperatur 0,1 °C bei einer Systemgenauigkeit von ± 0,4 °C (0 °C bis 50 °C) sowie ± 0,5 °C für den restlichen Bereich. Die Auflösung des Feuchtefühlers beträgt 0,1 %rF bei einer Systemgenauigkeit von ± 2 %rF (2 % bis 98 %rF).

Der Parameter CO<sub>2</sub> wurde mit einem CO<sub>2</sub>-Fühler (Fa. Testo, Lenzkirch) bestimmt. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration wurde mit einem NDIR-Sensor (Nicht-dispersives Infrarot – NDIR) in einem Bereich von 0 ppm bis 10.000 ppm CO<sub>2</sub> gemessen. Die Systemgenauigkeit beträgt im Bereich von 0 ppm bis 5.000 ppm ± 50 ppm bzw. ± 2 % vom Messwert, sowie ± 100 ppm bzw. ± 3 % vom Messwert im restlichen Bereich.

### 4.10.2 Messungen der Schwebstäube in der Innenraumluf

Zur kontinuierlichen Bestimmung der Partikelmasse von Stäuben in der Luft wurde ein tragbares Aerosolspektrometer der Firma GRIMM (Ainring, Deutschland) eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein Messgerät der Modellreihe 1.108. Die Messwerte können als Massenkonzentration in der Einheit µg/m<sup>3</sup> oder als Partikelanzahlkonzentration in der Einheit Partikel/Liter erfasst werden. Das Grimm-Gerät erlaubt Einzelpartikelzählung und eine Größenklassifizierung in Echtzeit.

Der Messbereich des Aerosolspektrometers 1.108 reicht von 0,3 bis >20 µm, die Massenkonzentration kann theoretisch in einem Bereich von 1 bis >100.000 µg/m<sup>3</sup> erfasst werden. Die Partikelzählung ist für den Bereich bis 2.000.000 Partikel/l möglich.

Das zugrunde liegende Messprinzip des Aerosolspektrometers 1.108 beruht auf der Streulichtmessung von Einzelpartikeln. Das Gerät ermöglicht eine Klassifizierung in 15 Kanäle (Kanalgrenzen in µm = 0,3 / 0,4 / 0,5 / 0,65 / 0,8 / 1 / 1,6 / 2 / 3 / 4 / 5 / 7,5 / 10 / 15 / 20), die angegebenen Kanalschwellen gelten für einen Zählwirkungsgrad von 50 % mit monodispersen Latex-Aerosol. Durch Extrapolation wird ein weiterer Kanal unterhalb des feinsten gemessenen Kanals errechnet. Die Zählrate ergibt sich aus der Partikelanzahl und der Volumenflussrate. Bei bekanntem Partikeldurchmesser und bekannter Dichte kann unter Annahme der Kugelform die Partikelmasse aus der Partikelanzahl abgeleitet werden. Die Lichtintensität wird außerdem von der Partikelform und dem Brechungsindex beeinflusst. Dieser Einfluss ist lt. Herstellerangaben bei Umweltmessungen sehr gering. Für die Massenberechnung wird der arithmetische Mittelwert der Kanalschwellen benutzt. Die Reproduzierbarkeit liegt bei ± 2 % über den gesamten Messbereich. Nach jedem Start des Gerätes wird eine Selbstdiagnose ausgeführt.

Der Probenvolumenstrom beträgt 1,2 l/min ± 5 % konstant durch eine Regelung, die Spülluftmenge ist mit 0,3 l/min konstant durch Regelung angegeben. Als Probensammler dient ein 47 mm PTFE-Rundfilter.

Die Software bereitet die Daten gemäß US-EPA auf (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>4</sub>, PM<sub>10</sub>; Massenkonzentration mit 15 Kanalgrößen) und auch gemäß EN 481 als einatembare, thorakale und alveolengängige Staubfraktion auf.

Die errechneten Massekonzentrationen wurden nicht mittels eines gravimetrischen Referenzverfahrens kalibriert. Sie dienen lediglich der Orientierung hinsichtlich der Schwebstaubkonzentrationen und dem relativen Vergleich der Konzentrationsniveaus in den Kindertagesstätten.

#### **4.10.3 Messungen der Phthalate in der Innenraumluft**

Die Bestimmung der Phthalate wurde in Anlehnung an VDI 4301 Blatt 6 (E) durchgeführt. Aufgrund der Fragestellung hinsichtlich der Phthalataufnahme durch einatembaren Staub war es erforderlich die Probenahmetechnik entsprechend anzupassen. Dies wurde durch den o.g. Probenahmekopf realisiert, der eine standardisierte Partikelsammlung auf Filter und die Erfassung flüchtiger Phthalate auf einem nachgeschalteten PU-Schaum ermöglicht. Die PU-Schäume und die Filter der Proben sowie der Feldblindwerte wurden getrennt mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (tertiär-Butylmethylether, ASE-200, Dionex) extrahiert. Das resultierende Lösemittelvolumen wurde auf 1ml (Turbovap) eingengt und in GC-

Probengläschen mit Einsätzen überführt. Alle mit den Proben bzw. Extrakten in Berührung kommenden Glasgeräte wurden nach der Reinigung zusätzlich thermisch dekontaminiert.

Die analytische Trennung der Phthalate erfolgt gaschromatographisch mit anschließender Detektion an einem Massenspektrometer (GC/MS: Agilent 7890 / 5975 C). Für die Quantifizierung mit Hilfe interner Standards wurden den Proben vor der Extraktion deuterierte Phthalate ( $D_4$ -DnBP,  $D_4$ -BBzP,  $D_4$ -DEHP) zugesetzt. Die Detektion erfolgte simultan im Scan/SIM-Modus. Für die Bestimmung der Phthalate wurden die Quantifizierungs- und Qualifizierungsionen gemäß der o.g. VDI-Richtlinie verwendet. Die Isomerenmische (DiNP / DiDP) wurden mit Hilfe des Peaksummenverfahrens quantifiziert.

Bezogen auf das Probenahmevolumen (hier: 1,26 m<sup>3</sup> in 6 Stunden) beträgt die praktische Bestimmungsgrenze (niedrigster Kalibrierstandard S/N:>10) für die Einzelsubstanzen 10 ng/m<sup>2</sup> und für die Isomerenmische 50 ng/m<sup>3</sup>. Aufgrund von Blindwerten mussten die Bestimmungsgrenzen für DiBP und DEHP auf 20 bzw. 50 ng/m<sup>3</sup> heraufgesetzt werden.

#### **4.10.4 Messungen der Phthalate im Hausstaub**

Die bindemittelfreien konditionierten (ausgeglüht) und mittels ALK-Probenahmeaufsatz für Staubsauger in den Kitas beaufschlagten und unter Laborraumbedingungen gelagerten 70 mm Glasfaserfilter waren die Ausgangsproben für die Analyse der Phthalate im Hausstaub. Um die stark schwankenden Staubmengen und -massen auf den Filtern auszugleichen und ähnliche Staubmassen für die Analytik zu erhalten, wurden die Filter samt beaufschlagtem Staub gewogen und mittels einer Schere so geteilt (Kreisflächensektoren halb, viertel, achtel), dass als Ziel eine Staubmasse zwischen 100 mg und 200 mg erreicht wurde. Die Staubmasse wurde berechnet indem von der Gesamtmasse (Filtersektor + Staub auf dem Filtersektor) die korrespondierende errechnete Sektor-Filterflächenmasse abgezogen wurde). Filter und Staub wurden in ein Gefäß mit Schraubdeckel überführt.

In die Gefäße wurde auf Staub/Filter je 2 µg absolut an internen Standardsubstanzen (ISTD) aufgegeben ( $D_4$ -DnBP,  $D_4$ -BBzP,  $D_4$ -DEHP) und das Lösemittel unter dem Abzug ca. 1 Stunde bei geöffnetem Gefäß verdampft.

Die Extraktion erfolgte durch Zugabe von 10 ml Lösemittel MTBE (tert-Butylmethylether) für 15 Minuten im Ultraschallbad. Anschließend wurden die Überstände in 15 ml Zentrifugenröhrchen überführt. Mit 5 ml MTBE wurden die Extraktionsgefäße nachgespült und diese „Spüllösung“ in die jeweiligen Zentrifugenröhrchen überführt.

Die Sedimentation von Schwebstoffen erfolgte in der Kühl-Zentrifuge bei 1700 x g (3000 rpm) für 15 Minuten bei einer Temperatur von +5 °C. Die Überstände der Zentrifugenröhrchen wurden in Braunglasgefäße mit Schraubdeckel überführt und bei -20 °C gelagert

bzw. direkt für die Analyse am GC-MS (Gaschromatograph mit Massenselektivem Detektor Typ GCMS-QP2010 Fa. Shimadzu) genutzt.

Die instrumentellen Arbeitsbedingungen der GCMS-Analyse waren im Einzelnen:

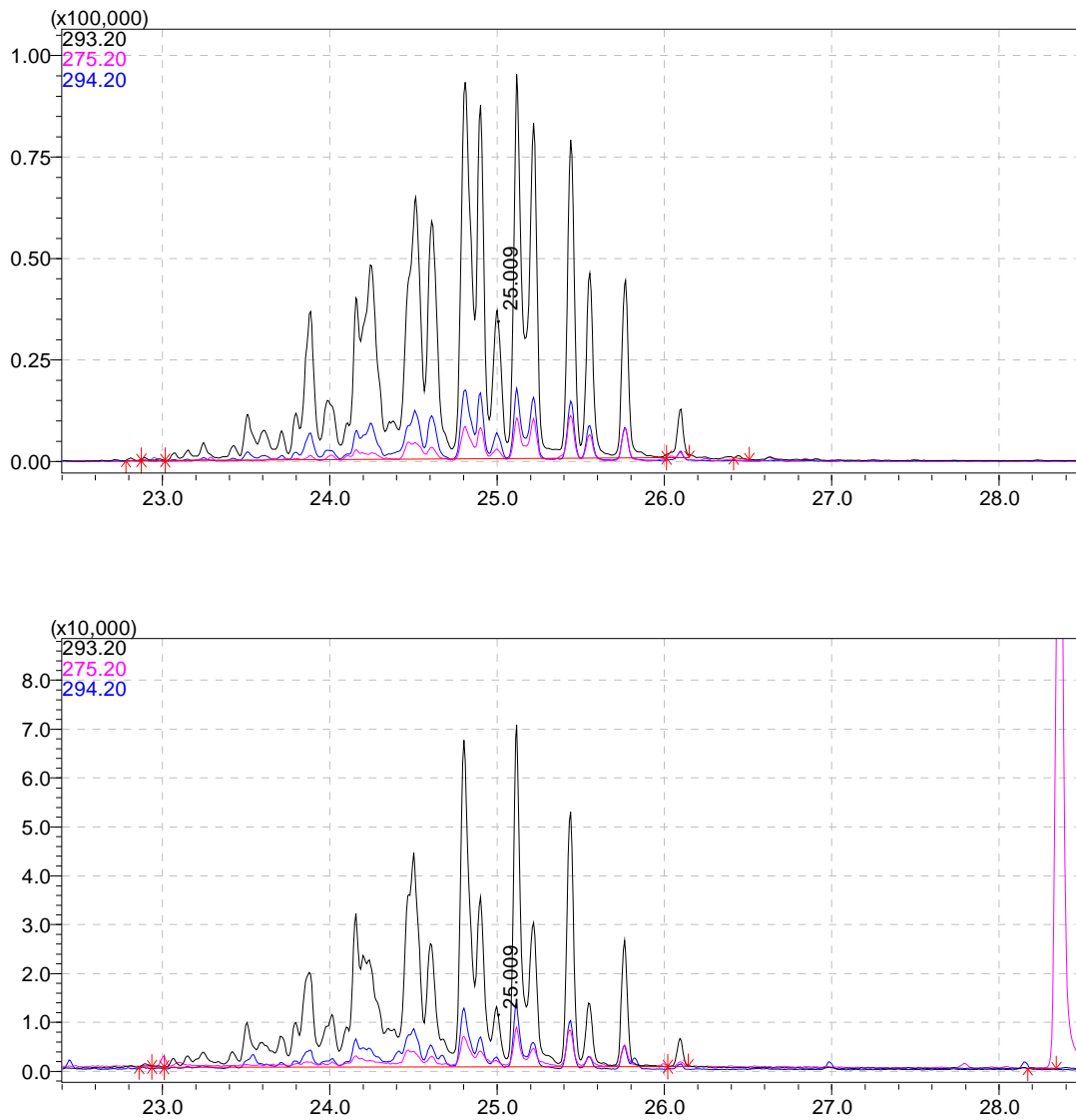
- Chromatographische Säule Phenomenex Zebron ZB-5ms (Länge 30 m x Innendurchmesser 0,25 mm x 0,25 µm Filmdicke);
- Injektionsvolumen 1 µl;
- Injektor 275 °C isotherm, splitless 2 min danach Split 10;
- Trägergas Helium 5.0, Lineare Geschwindigkeit 40,6 cm/sec (1,25 ml/min), Septum-Purge 3 ml/min;
- Temperaturprogramm Säule 50 °C (2 min), 150 °C (15 °C/min), 250 °C (10 °C/min), 325 °C (5 °C/min), 325 °C (3 min); Lösemittelausblendung bis bzw. Datenaufzeichnung ab 10 min;
- Transfer-Line: 275 °C
- Ionenquelle 230 °C, Elektronenstoßionisation (EI) mit Ionisationsenergie 70 V Potential bei 150 µA Emissionsstrom;
- Detektion im FASST (Fast Automated SIM/Scan Type) Mode, Messzeit pro Ion im SIM 10 bis 25 ms.
- Retentionszeiten und SIM (Single Ion Monitoring)-Masse (m/z) der Analyten

Für die vorliegende Studie wurden je Kindertagesstätte eine Staubprobe vorbereitet, extrahiert und analysiert.

Die Quantifizierung erfolgte anhand der internen Standard Methode mittels einer Kalibrierkurve, die aus Lösungen genau bekannter Konzentrationen an internen Standardsubstanzen (ISTD: DnBP-d4, BBzP-d4, DEHP-d4) und Analyten (DiBP, DnBP, BBzP, DEHP, DiNP, DiDP) bestand. Es wurden folgende korrespondierende ISTD für die Analyten herangezogen: DiBP/DnBP-d4, DnBP/DnBP-d4, BBzP/BBzP-d4, DEHP/DEHP-d4, DiNP/DEHP-d4, DiDP/DEHP-d4. Für die Kalibrierkurve wurde eine „Accuracy“ der Kalibrierpunkte von 80 % bis 120 % akzeptiert. Die Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze wurde anhand der Leerwertmethode nach DIN 32645 berechnet. Als Leerwerte dienten Blindwertproben, die wie die Analyseproben vorbereitet (Viertel-Sektoren ausgeglühter Glasfaserfilter in die Gefäße überführt) und extrahiert wurden, nur ohne Staub. Für Analyten ohne Blindwert (DiNP, DiDP) wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenze anhand des Signal/Rauschverhältnisses festgelegt. Als Abgrenzungsfaktoren wurden für die Nachweisgrenze der Faktor 3 zum Leerwertsignal bzw. 3:1 S/N, für die Bestimmungsgrenze der Faktor 9 zum Leerwertsignal bzw. 9:1 S/N festgelegt.

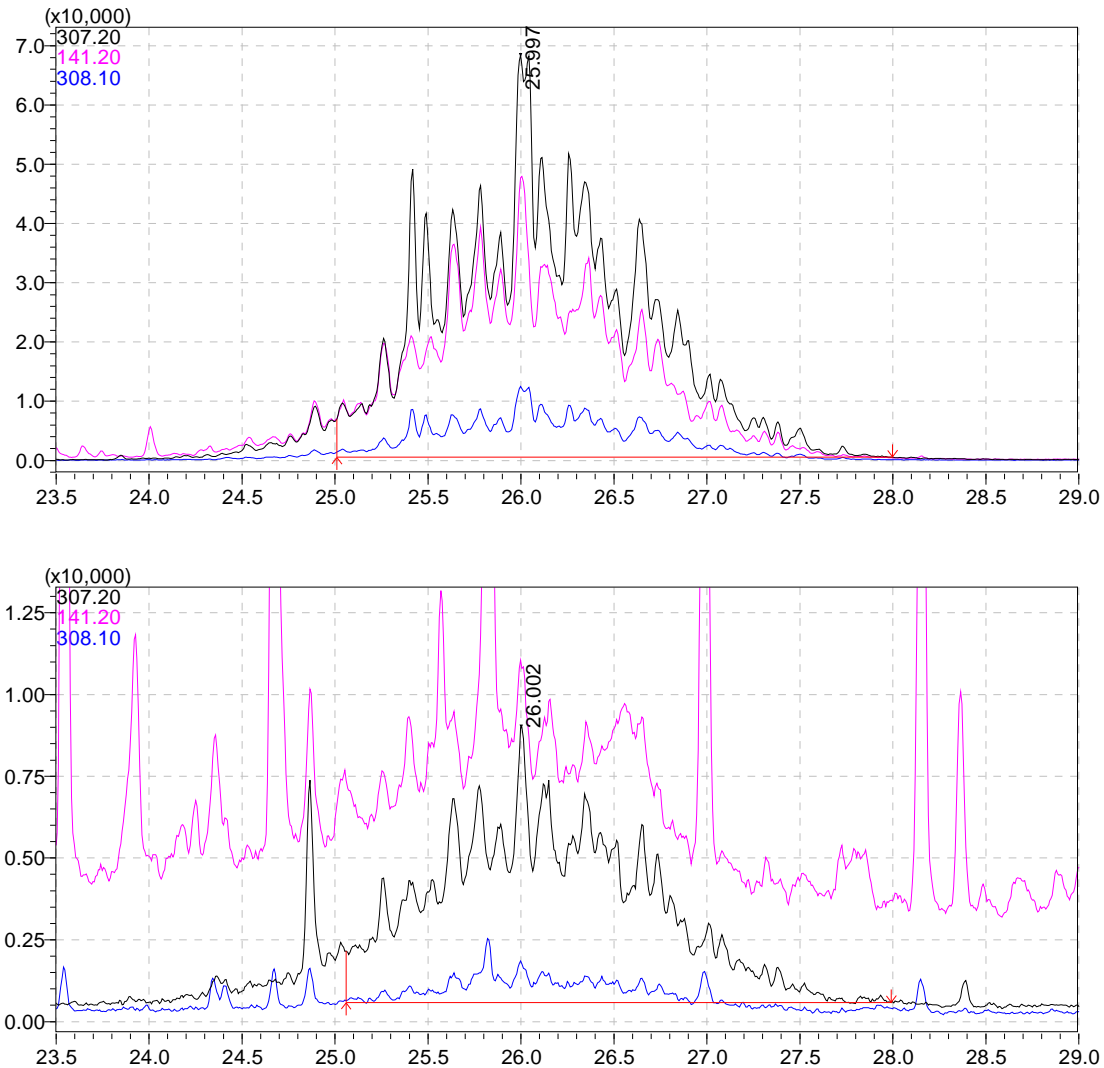
**Tab. 2:** Retentionszeiten und SIM (Single Ion Monitoring)-Masse (m/z) der Analyten:

Analyt / ISTD	Retentionszeit (min)	Quantifier m/z (u)	Qualifier m/z (u)
DiBP	15,29	149,1 150,1 (high level)	150,1; 223,1 223,1
DnBP	16,24	149,1 150,1 (high level)	150,1; 223,1 223,1
BBzP	19,91	149,1 150,1 (high level)	123,1; 150,1 123,1
DEHP	21,74	150,1	279,2
DiNP	23,00 bis 26,00 (Peaksummenverfahren)	293,2	275,2; 294,2
DiDP	25,08 bis 28,00 (Peaksummenverfahren)	307,2	141,2; 308,1
DnBP-d4	16,23	153,1	154,1; 227,1
BBZP-d4	19,89	153,1	127,1; 210,1
DEHP-d4	21,72	153,1	171,1; 283,2



**Abb. 6:** SIM-Chromatogramme von DiNP (Standardlösung oben, Realprobe 1-14 unten)





**Abb. 7:** SIM-Chromatogramme von DiDP (Standardlösung oben, Realprobe 1-14 unten)

#### 4.10.5 Messungen der Phthalatmetabolite im Urin

Die Analyse der Urinproben der Kinder erfolgte in Anlehnung an eine kürzlich publizierte Methode zum Nachweis von Metabolite des DnBP und DiBP (Seckin et al. 2009). Diese Methode ist vergleichbar zu einer im Rahmen der DFG-Arbeitsgruppe „Analysen im biologischen Material“ publizierten Methode, die unter der folgenden Adresse verfügbar ist:

(<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.bi437620mohd0019/pdf>).

Die Vergleichbarkeit wurde unter anderem in einem Ringversuch zur Methodvalidierung der DFG-Methode belegt. Die LGL-Methode wurde nun auf 22 Phthalatmetabolite erweitert und im Rahmen der LGL-internen QS-Vorgaben (LGL ist nach ISO 17025 akkreditiert) vali-

diert. Die entsprechende QSP-O-1616-01 „Quantifizierung von Phthalsäure-Metaboliten in Humanurinproben“ kann auf Wunsch zur Einsicht zur Verfügung gestellt werden. Bei der Methode handelt es sich um ein LC-MS-MS-Verfahren mit Säulenschaltung. Vorab werden die Urinproben zur Spaltung der Phase II-Metaboliten mit einem Enzymmix zur Spaltung von Glukuroniden und Sulfaten inkubiert. Nach Proteinfällung werden die Proben direkt mittels online-Verfahrens analysiert. Für alle analysierten Metabolite liegen stabile, isopenmarkierte, interne Standards vor, die der Probe vor der Enzymreaktion zugesetzt werden. Alle Proben werden doppelt aufgearbeitet und der Mittelwert aus beiden Messwerten stellt die Urinkonzentration dar. Bei jeder Analysenserie werden eine QS-Standardprobe und eine externe Eichreihe mitgeführt. Liegt die „Accuracy“ außerhalb eines Bereiches von 80 bis 120 % werden die Daten nochmals überprüft und die Messung gegebenenfalls wiederholt.

#### **4.11 Statistische Methoden**

Die elektronische Datenerfassung und die Datenverarbeitung der Fragebögen erfolgten in pseudonymisierter Form. Es wurden keine Daten an Dritte weitergegeben.

Die Beschreibung der Stichprobe erfolgt mittels deskriptiver Statistik. Die weitere Auswertung der Daten erfolgt mit dem gesamten Datensatz und jeweils stratifiziert nach den drei Regionen. Weitere mögliche Einflussfaktoren wurden bei der Analyse berücksichtigt. Die Auswertung erfolgt mit SPSS.

## 5 Allgemeine Ergebnisse

### 5.1 Fragebogeneingang

Insgesamt liegen 664 von den Eltern ausgefüllte Fragebögen vor, die in die weiteren Auswertungen eingehen konnten. Von 4 Kindern konnten die Fragebögen nur teilweise berücksichtigt werden, da nicht bei allen Antworten eine eindeutige Zuordnung zum Kind möglich war.

### 5.2 Charakterisierung der Studienpopulation

#### 5.2.1 Allgemeine Daten der Kinder

Insgesamt beteiligten sich 668 Kinder an der Untersuchung. Hiervon waren 304 Mädchen und 363 Jungen. Von einem Kind lagen keine Daten zum Geschlecht vor. Für die einzelnen Länder ergibt sich folgende Verteilung bezogen auf das Geschlecht: Berlin 75 Mädchen und 98 Jungen, Bayern 119 Mädchen und 122 Jungen und Nordrhein-Westfalen 110 Mädchen und 143 Jungen.

Wenn alle Kinder betrachtet werden, bewegte sich das Alter zwischen 20 und 80 Monaten, das Körpergewicht zwischen 10 und 39 kg, die Körpergröße zwischen 85 und 134 cm und der Body-Mass-Index (BMI) zwischen 10 und 39 kg/m<sup>2</sup>. Während das Alter der Mädchen sich zwischen 27 und 79 Monaten bewegte waren die Jungen zwischen 20 und 80 Monate alt. Bezüglich der Angaben zum Alter, zum Körpergewicht, zur Körpergröße und zum Body-Mass-Index ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Geschlechtern. Im Vergleich zwischen den Bundesländern waren die teilnehmenden Kinder aus Berlin statistisch signifikant jünger, hatten ein geringeres Körpergewicht, waren kleiner und hatten einen geringeren Body-Mass-Index als Kinder aus Bayern und Nordrhein-Westfalen.

In der folgenden Tabelle 3 sind einige allgemeine Kenndaten zu den Kindern zusammengestellt. Die Abbildungen 8 bis 10 zeigen darüber hinaus die Häufigkeitsverteilungen für die Variablen Alter, Körpergewicht und Body-Mass-Index. In der Abbildung 11 ist die Beziehung zwischen dem Alter und dem Körpergewicht grafisch dargestellt.

**Tab. 3:** Charakterisierung der Studienpopulation bezüglich Alter, Gewicht, Größe und Body-Mass-Index (BMI)

	<b>Mittelwert</b>	<b>Median</b>	<b>Min-Max</b>	<b>95. Perzentil</b>
<b>Alle Kinder</b>				
Alter (Monate) (n=660)	54	53	20-80	74
Gewicht (kg) (n=651)	18	18	10-39	24
Größe (cm) (n=634)	107	107	85-134	122
BMI (kg/m <sup>2</sup> ) (n=627)	18	18	10-39	24
<b>Kinder Nordrhein-Westfalen</b>				
Alter (Monate) (n=250)	54	54	20-80	75
Gewicht (kg) (n=247)	19	18	11-39	26
Größe (cm) (n=242)	108	108	86-134	123
BMI (kg/m <sup>2</sup> ) (n=240)	18	18	11-39	26
<b>Kinder Berlin</b>				
Alter (Monate) (n=172)	47	47	22-79	63
Gewicht (kg) (n=167)	17	17	10-30	22
Größe (cm) (n=161)	103	103	85-130	116
BMI (kg/m <sup>2</sup> ) (n=159)	17	17	10-30	22
<b>Kinder Bayern</b>				
Alter (Monate) (n=238)	57	58	28-80	75
Gewicht (kg) (n=237)	18	18	11-39	24
Größe (cm) (n=231)	110	110	85-134	122
BMI (kg/m <sup>2</sup> ) (n=228)	18	18	11-39	24

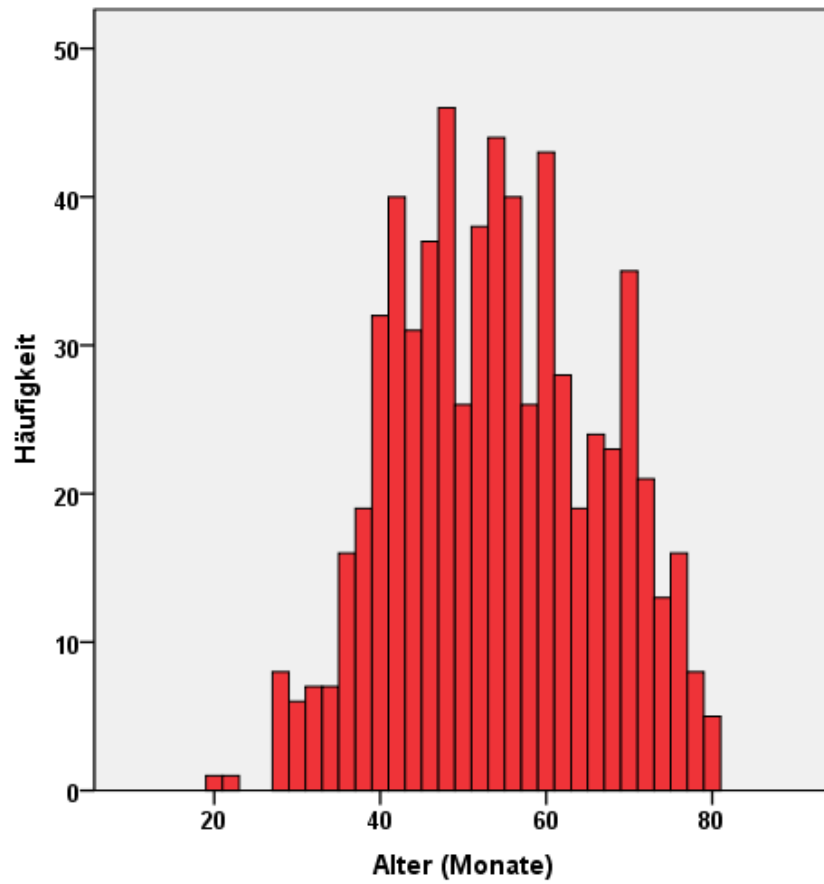


Abb. 8: Häufigkeitsverteilung des Alters der Teilnehmer

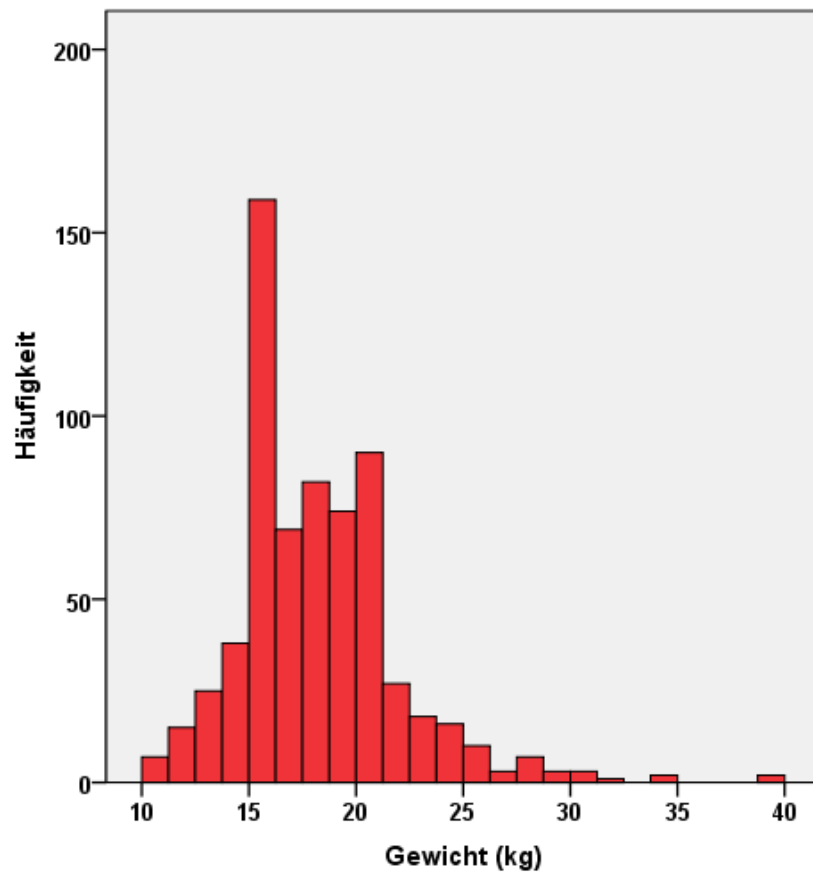


Abb. 9: Häufigkeitsverteilung des Gewichts der Teilnehmer

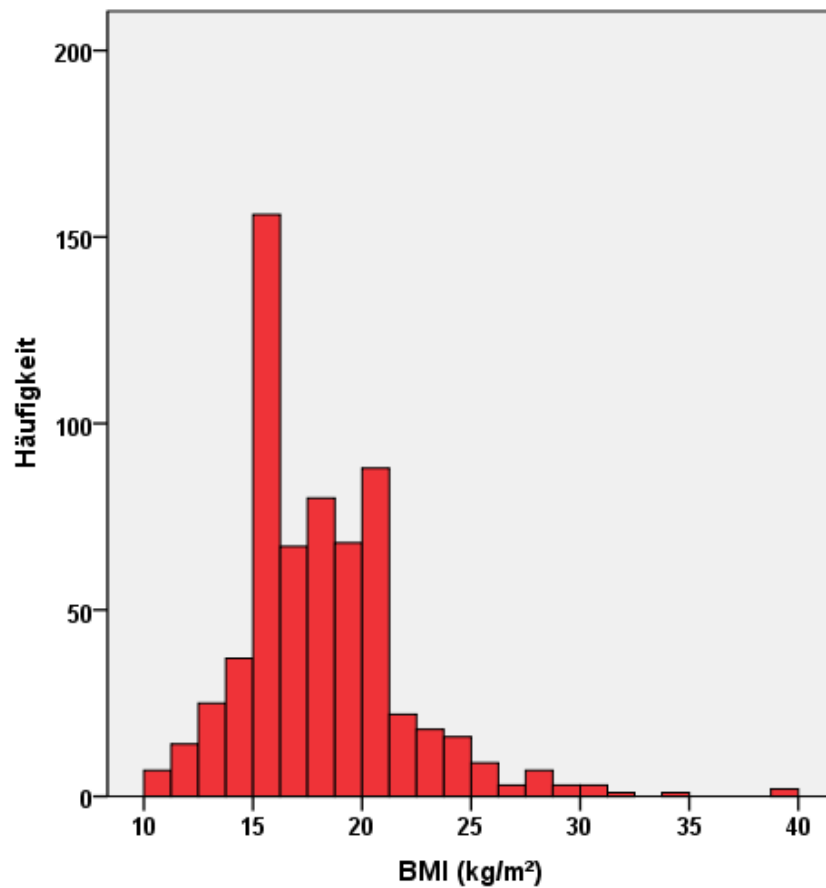


Abb. 10: Häufigkeitsverteilung des Body-Mass-Index (BMI) der Teilnehmer

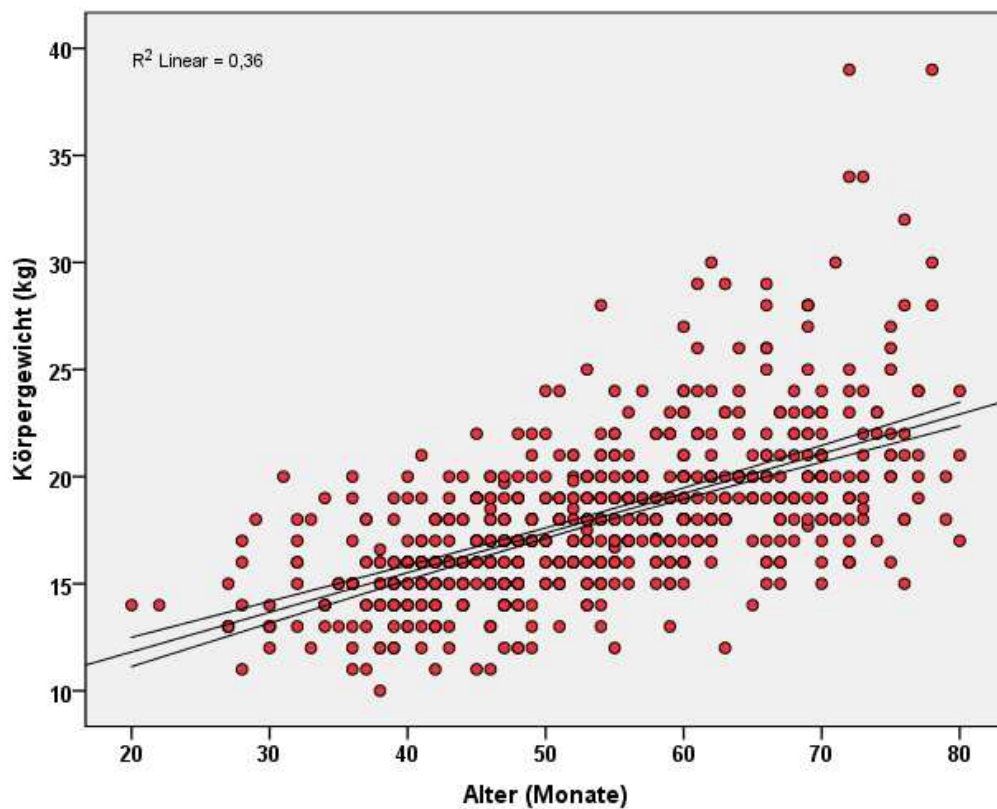


Abb. 11: Beziehung zwischen Alter und Körpergewicht (Linien: Mittelwert und 95%-Konfidenzintervall)

## 6 Ergebnisse der Messparameter

### 6.1 Ergebnisse zu den Raumklimaparametern

Ergebnisse zum Kohlendioxidgehalt (CO<sub>2</sub>), zur Innenraumtemperatur und relativen Feuchte liegen als minütliche Messungen in jedem der insgesamt 63 Kitas vor. In der Tabelle 4 sind die statistischen Kennwerte der Kohlendioxidgehalte, der Innenraumtemperatur und der relativen Feuchte aufgeführt.

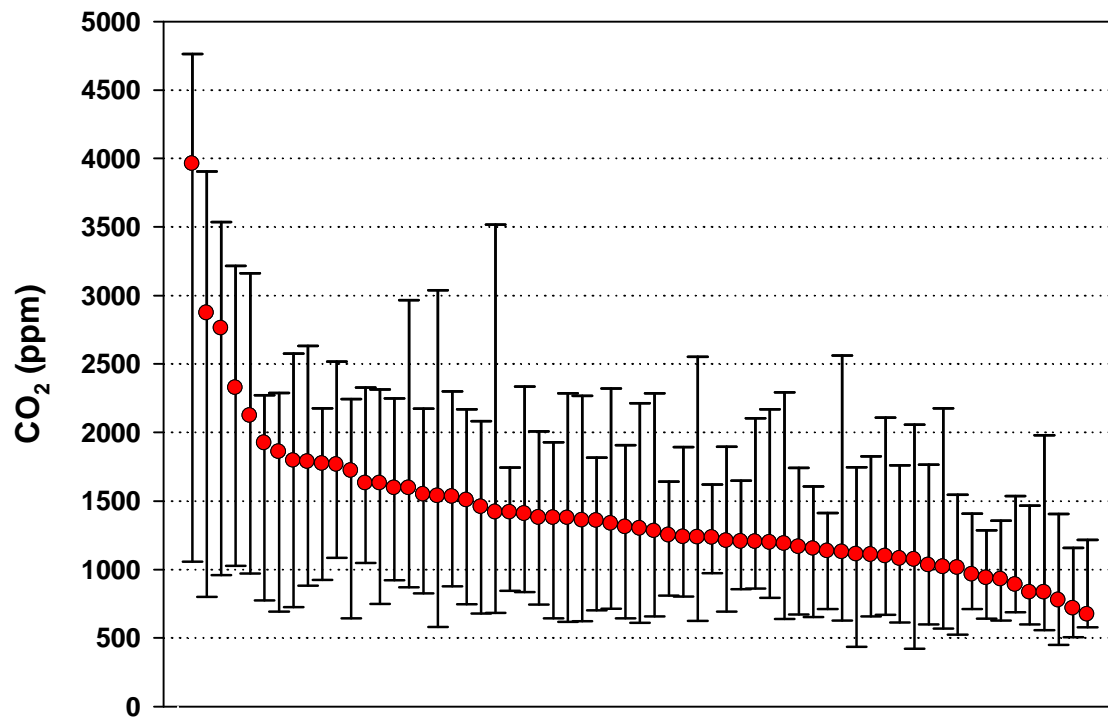
So bewegten sich die Innenraumtemperaturen in den Kitas zwischen 19°C und 25°C bzw. und die relative Feuchte zwischen 21% bis 58%. Unter Berücksichtigung aller Kitas betrug der Median 23°C (Temperatur) und 39% (relative Feuchte).

Die Kohlendioxidgehalte bewegten sich in den Messperioden in den einzelnen Kitas zwischen 670 ppm und 3958 ppm. Die mediane Konzentration lag bei 1248 ppm in Nordrhein-Westfalen, 1233 ppm in Berlin und 1405 ppm in Bayern. Es ergaben sich keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den Bundesländern.

Die Ergebnisse für jede Kindertagesstätte geordnet nach der Höhe des Tagesmedians während der Aufenthaltszeit sind in der Abbildung 12 dargestellt. Bezogen auf den Median überschreiten 54 von 63 Einrichtungen die Leitwerte von 1000 ppm und 5 Einrichtungen den von 2000 ppm. Unter 1000 ppm sind nach Auffassung der ad-hoc-AG Innenraumrichtwerte der IRK / AOLG keine Maßnahmen erforderlich, während der Bereich über 2000 ppm als hygienisch inakzeptabel angesehen wird (ad hoc AG 2008).

**Tab. 4:** Statistische Kennwerte der Kohlendioxidgehalte, der Raumlufttemperatur und relativen Luftfeuchte in den untersuchten Gemeinschaftsräumen unter Berücksichtigung der Tagesmediane

	N	Kohlendioxid [ppm]			Temperatur [°C]			Luftfeuchte [%]		
		Median	Min	Max	Median	Min	Max	Median	Min	Max
<b>Kitas NRW</b>	23	1248	670	2758	22	19	24	42	26	58
<b>Kitas Berlin</b>	18	1233	1011	1921	23	20	24	35	21	58
<b>Kitas Bayern</b>	22	1405	830	3958	23	20	25	38	26	52
<b>Alle Kitas</b>	63	1297	670	3958	23	19	25	39	21	58



**Abb. 12:** Nach dem Tagesmedian geordnete Kohlendioxidkonzentrationen in den Kitas (Minimum, Median, Maximum) (Einzelmesswerte)



## 6.2 Ergebnisse zu Feinstäuben in der Innenraumluft

Die statistischen Kennwerte für die PM<sub>10</sub>- und PM<sub>2,5</sub>-Gehalte in der Raumluft der insgesamt 63 untersuchten Gemeinschaftsräume in Kitas sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefasst.

Wenn alle Kitas betrachtet werden, lagen die PM<sub>10</sub>-Gehalte im Median bei 146 µg/m<sup>3</sup>, bzw. bewegten sich zwischen 48 und 368 µg/m<sup>3</sup>. Die PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen bewegten sich von 7 bis 60 µg/m<sup>3</sup> (Median: 21 µg/m<sup>3</sup>). Sowohl für PM<sub>10</sub> als auch PM<sub>2,5</sub> ergaben sich statistisch signifikante Korrelationen mit der Feuchte ( $r=0,226$ ,  $p=0,035$ ;  $r=0,741$ ,  $p<0,001$ ). Darüber hinaus ergab sich für die PM<sub>2,5</sub>-Gehalte ein signifikanter Zusammenhang mit den CO<sub>2</sub>-Gehalten ( $r=0,333$ ,  $p=0,008$ ). Es ergaben sich für beide Parameter keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den Bundesländern.

**Tab. 5:** PM<sub>10</sub>- und PM<sub>2,5</sub>-Gehalte\* in den untersuchten Gemeinschaftsräumen unter Berücksichtigung der Tagesmediane

	Anzahl	PM <sub>2,5</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]			PM <sub>10</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]		
		Median	Min	Max	Median	Min	Max
<b>Kitas NRW</b>	23	20	7	60	120	48	314
<b>Kitas Berlin</b>	18	19	11	29	158	76	253
<b>Kitas Bayern</b>	22	25	9	53	148	54	368
<b>Alle Kitas</b>	63	21	7	60	146	48	368

\* optisch ermittelt, nicht mittels Referenzverfahren kalibriert

In den 31 Einrichtungen mit einer Kuschelecke wurden keine höheren Konzentrationen gemessen als in den Kitas die derartiges nicht hatten. Auch das Vorhandensein von Vorhängen in den Gruppenräumen oder die Art des Bodenbelages zeigten keinen signifikanten Bezug zu den Staubgehalten. Auch ergab sich kein Zusammenhang mit der Raumfläche oder dem Raumvolumen.

Die PM<sub>10</sub>- und PM<sub>2,5</sub>-Ergebnisse für jede Kindertagesstätte geordnet nach der Höhe des Tagesmedians während der Aufenthaltszeit sind in den Abbildungen 13 und 14 dargestellt.

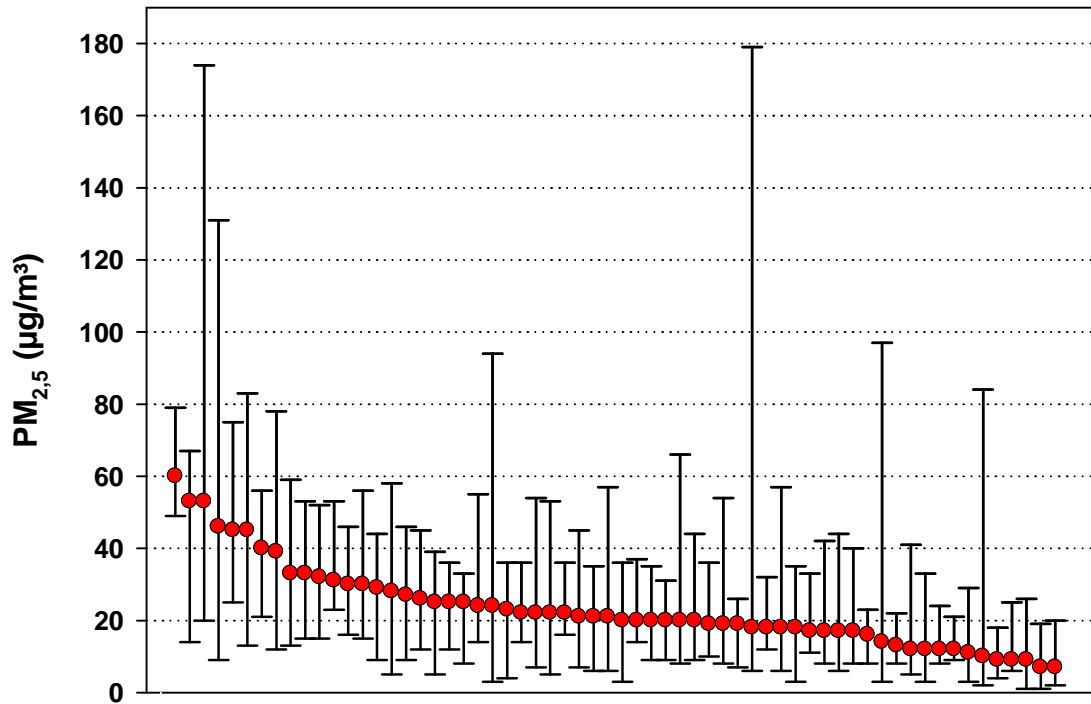


Abb. 13: Nach dem Tagesmedian geordnete PM<sub>2.5</sub>-Konzentrationen in den untersuchten Kitas (Minimum, Median, Maximum) (Einzelmesswerte, optisch)

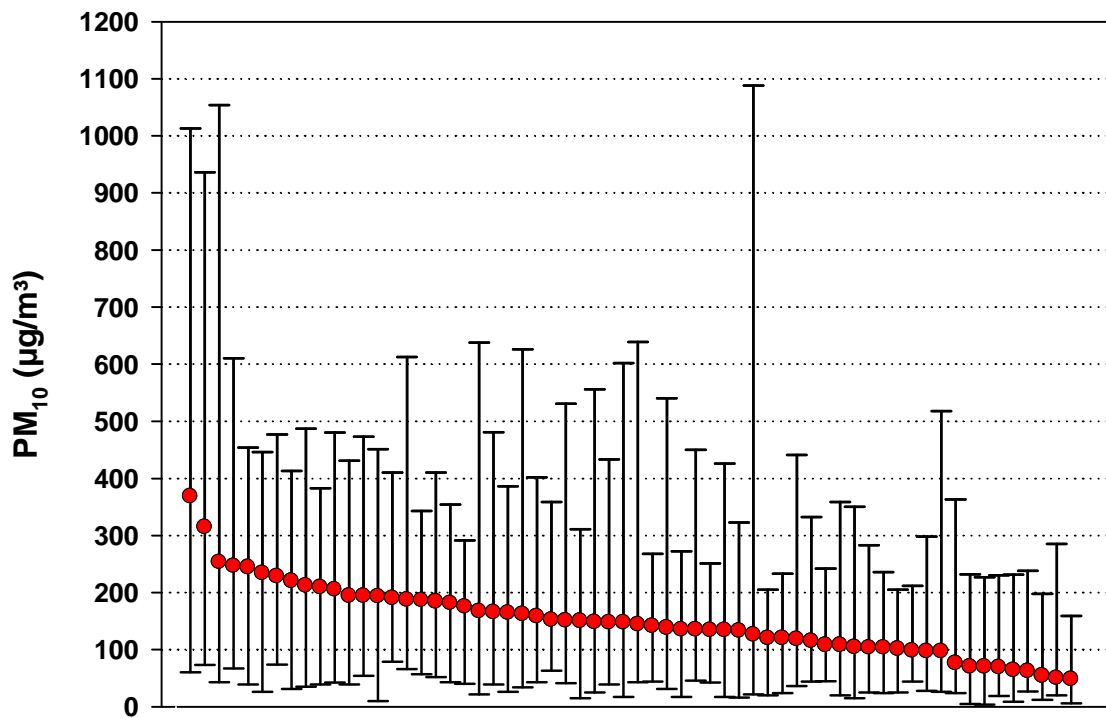


Abb. 14: Nach dem Tagesmedian geordnete PM<sub>10</sub>-Konzentrationen in den untersuchten Kitas (Minimum, Median, Maximum) (Einzelmesswerte, optisch)

### 6.3 Ergebnisse von Phthalaten in der Innenraumluft

In der Tabelle 6 sind die statistischen Kennwerte zu den Phthalatgehalten in der Raumluft für alle Einrichtungen und für die jeweiligen Bundesländer zusammengestellt. Die Ergebnisse von 4 einzelnen Phthalaten sind gleichfalls für alle Länder und einzeln für jede Kindertagesstätte geordnet nach der Höhe in den Abbildungen 15 bis 22 dargestellt. Bei Betrachtung der Untersuchungsergebnisse von Filtern und PU-Schäumen zeigte sich, dass nur die flüchtigen Phthalate DMP und DEP überwiegend bzw. mit relevantem Anteil auf dem PU-Schaum adsorbiert waren. Dieser gasförmige Anteil lag als Median für das DMP im Mittel bei 90 % und für das DEP bei 40 %. Die schwererflüchtigen Phthalate wurden mit dem einatembaren Staub vollständig (>95 %) auf dem Filter abgeschieden.

DMP, DEP, DnBP, DiBP und DEHP konnten in 95 % bis 98 %, DiNP in 92 %, DiDP in 38 %, BBzP in 10 % und DcHP in 3 % der Proben oberhalb der Nachweisgrenze gefunden werden. DnPP ließ sich in keiner Probe quantifizieren. Unter Berücksichtigung aller Kitas lagen die medianen Gehalte bei 0,468 µg/m<sup>3</sup> (DiBP), 0,227 µg/m<sup>3</sup> (DnBP), 0,194 µg/m<sup>3</sup> (DEHP), 0,183 µg/m<sup>3</sup> (DEP), 0,102 µg/m<sup>3</sup> (DiNP) und 0,076 µg/m<sup>3</sup> (DMP). Sehr hohe Maximalgehalte von 2,6 µg/m<sup>3</sup>, 1,4 µg/m<sup>3</sup> und 1,3 µg/m<sup>3</sup> wurden für das DiBP, DMP und DnBP gefunden.

In einigen Fällen wurden Messungen in Einrichtungen mit einem PVC-Fußbodenbelag durchgeführt, der eine mögliche Quelle für erhöhte Phthalatbelastungen darstellen könnte. Trotzdem waren für kein untersuchtes Phthalat die Gehalte in diesen Kitas signifikant höher im Vergleich zu Einrichtungen ohne diesen Bodenbelag. Es ergab sich auch kein signifikanter Unterschied in der Belastungshöhe in Abhängigkeit von der Anwesenheit einer Kuschelcke (in 31 Einrichtungen) in den Kitas.

Zwischen den Bundesländern war die Belastungssituation relativ ähnlich. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Bundesländern ergaben sich nur für DnBP und DEP. In der Abbildung 23 ist der Anteil der einzelnen Phthalate an den Gesamtgehalten für jedes Bundesland dargestellt, wobei DnBP und DiBP die Gesamtgehalte dominieren. Die Unterschiede zwischen den Ländern sind gering. Die anderen Phthalate spielen mengenmäßig in der Raumluft eine untergeordnete Rolle.

Wenn nur Ergebnisse oberhalb der Bestimmungsgrenze berücksichtigt werden, ergeben sich zwischen den Gehalten in der Raumluft und im Hausstaub statistisch signifikante Korrelationen für das DMP (r: 0,759; p< 0,001), DiDP (r: 0,618; p= 0,001), DEHP (r: 0,590; p< 0,001), DiBP (r: 0,581; p= 0,009) und DnBP (r: 0,536; p< 0,001). Kein Zusammenhang ergab sich für DEP und DiNP. Für alle anderen Phthalate liegen zu wenig quantifizierbare Ergebnisse in der Raumluft vor. Beispielhaft ist die Beziehung für DEHP in Abbildung 24 dargestellt.

**Tab. 6:** Gehalte der Phthalate in den Raumlufthproben in µg/m<sup>3</sup>

Sub- stanz	N	N>BG	Mittelwert	Min-Max	Median	95. Perzentil
<b>Alle Kitas</b>						
DMP	63	60	0,16	0,01-1,43	0,08	0,83
DEP	63	62	0,21	0,07-0,78	0,18	0,38
DiBP	63	60	0,52	0,10-2,61	0,47	0,92
DnBP	63	60	0,28	0,05-1,28	0,23	0,88
BBzP	63	6		0,01-0,22		
DEHP	63	61	0,28	0,03-0,89	0,19	0,77
DcHP	63	2		0,01-0,06		
DiNP	63	58	0,13	0,03-0,76	0,10	0,34
DiDP	63	24	0,05	0,03-0,23	0,03	0,17
<b>Kitas in Nordrhein-Westfalen</b>						
DMP	23	22	0,13	0,01-0,56	0,07	0,57
DEP	23	23	0,21	0,10-0,41	0,18	0,40
DiBP	23	23	0,47	0,21-0,85	0,47	0,83
DnBP	23	23	0,23	0,05-0,90	0,19	0,83
BBzP	23	0				
DEHP	23	21	0,27	0,03-0,81	0,16	0,80
DcHP	23	1				
DiNP	23	22	0,14	0,03-0,76	0,07	0,66
DiDP	23	2	0,03	0,03-0,14	0,03	0,13
<b>Kitas in Berlin</b>						
DMP	18	17	0,17	0,03-0,88	0,11	0,44
DEP	18	17	0,26	0,12-0,78	0,22	0,45
DiBP	18	15	0,64	0,10-2,61	0,42	2,26
DnBP	18	15	0,34	0,05-1,28	0,23	1,05
BBzP	18	3		0,01-0,22		
DEHP	18	18	0,33	0,07-0,89	0,23	0,77
DcHP	18	1				
DiNP	18	16	0,11	0,03-0,34	0,09	0,23
DiDP	18	5	0,05	0,03-0,23	0,03	0,18
<b>Kitas in Bayern</b>						
DMP	22	21	0,19	0,01-1,43	0,06	1,35
DEP	22	22	0,16	0,07-0,28	0,15	0,27
DiBP	22	22	0,48	0,15-0,92	0,48	0,91
DnBP	22	22	0,30	0,10-0,66	0,29	0,63
BBzP	22	3		0,01-0,03		
DEHP	22	22	0,25	0,07-0,68	0,18	0,66
DcHP	22	0				
DiNP	22	20	0,15	0,03-0,36	0,13	0,36
DiDP	22	18	0,07	0,03-0,20	0,06	0,20

Werte kleiner Bestimmungsgrenze bzw. Nachweisgrenze sind mit der Hälfte berücksichtigt

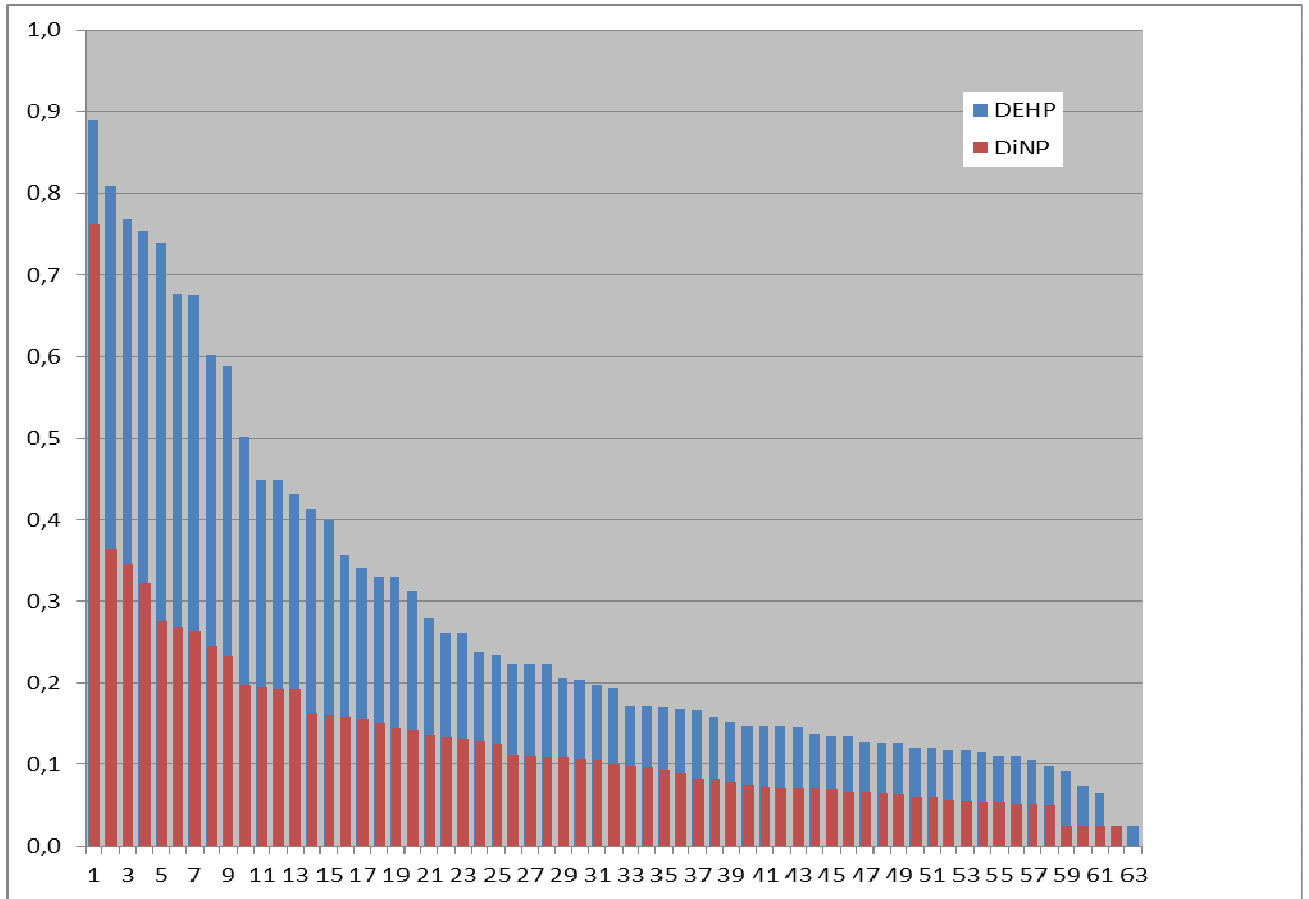


Abb. 15: Messungen von DEHP und DiNP in der Raumluft in allen Kitas in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

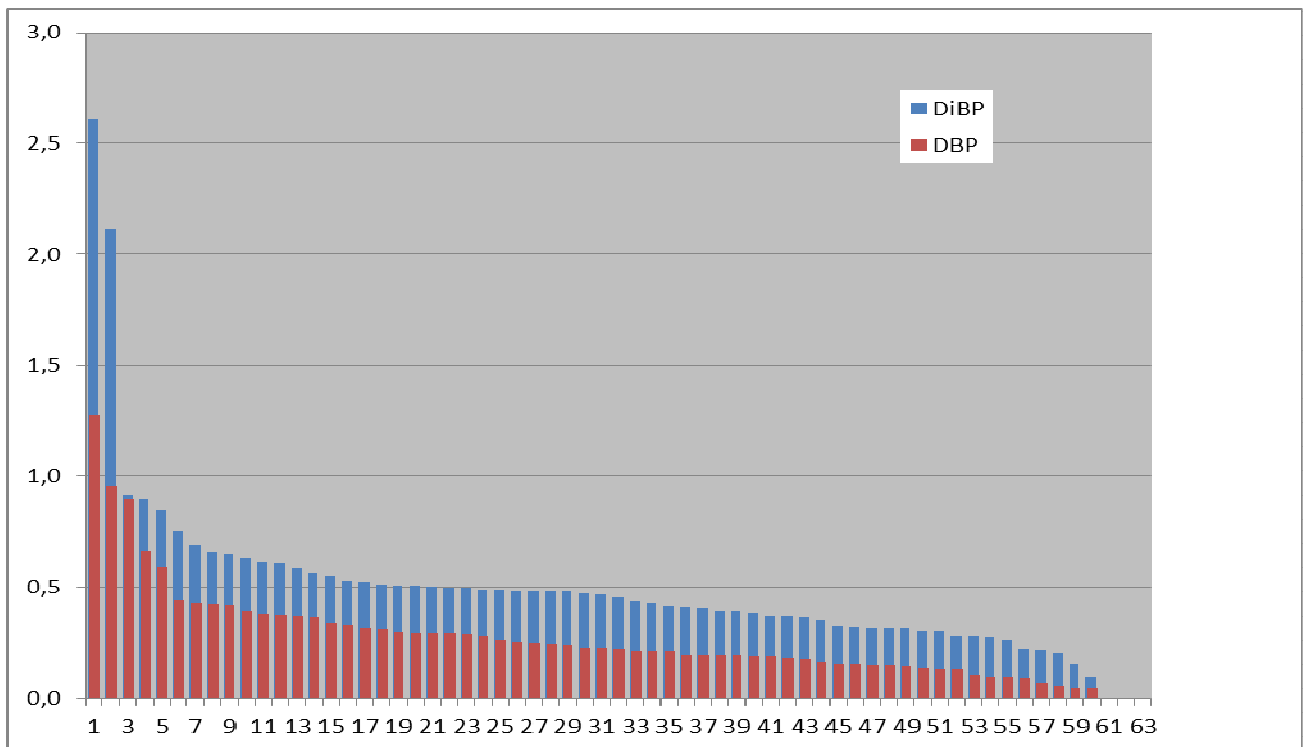


Abb. 16: Messungen von DiBP und DnBP in der Raumluft in allen Kitas in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

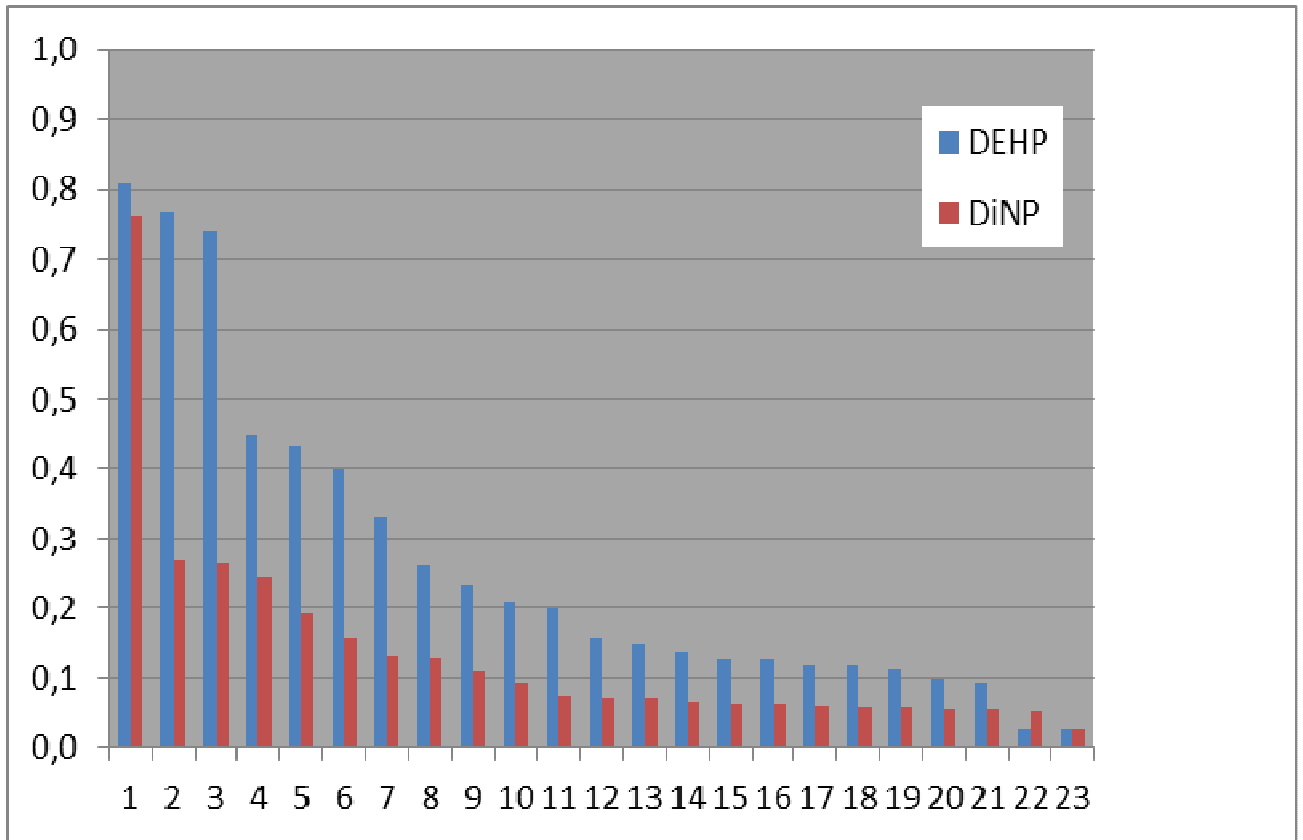


Abb. 17: Messungen von DEHP und DiNP in der Raumluft in Nordrhein-Westfalen in µg/m³

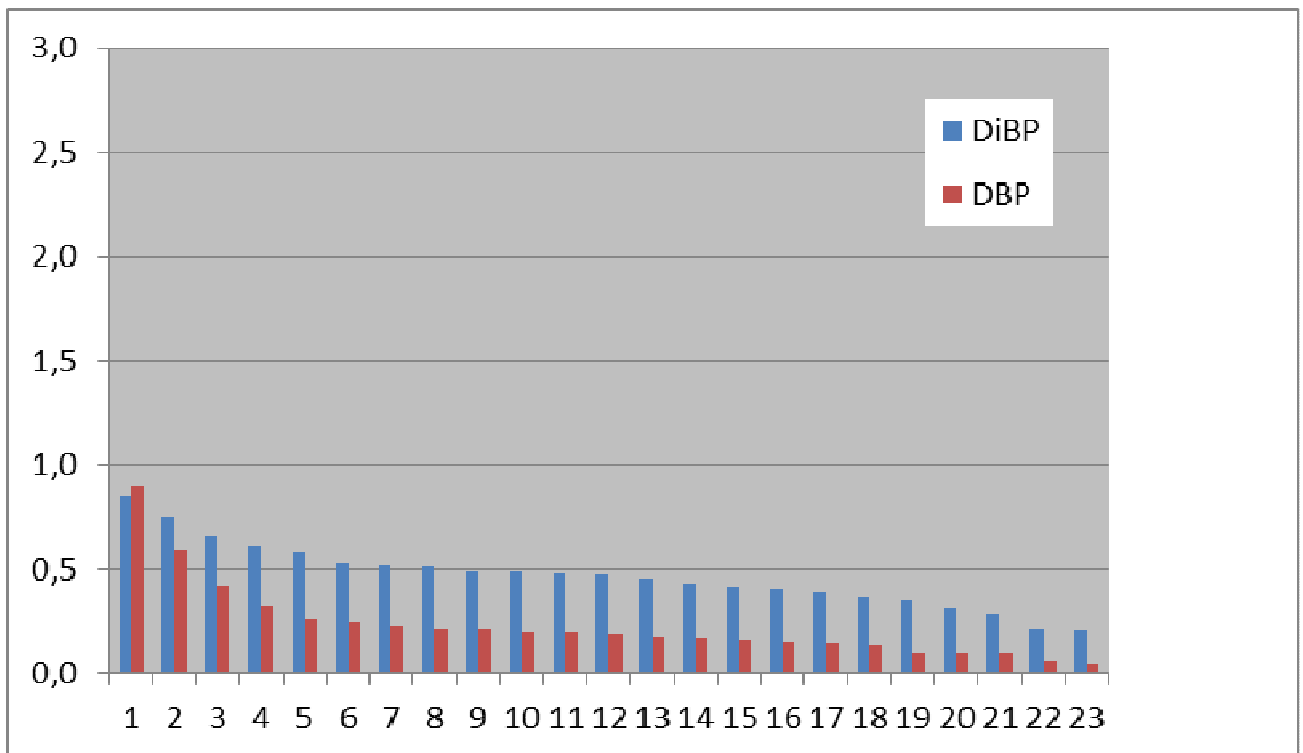


Abb. 18: Messungen von DiBP und DnBP in der Raumluft in Nordrhein-Westfalen in µg/m³

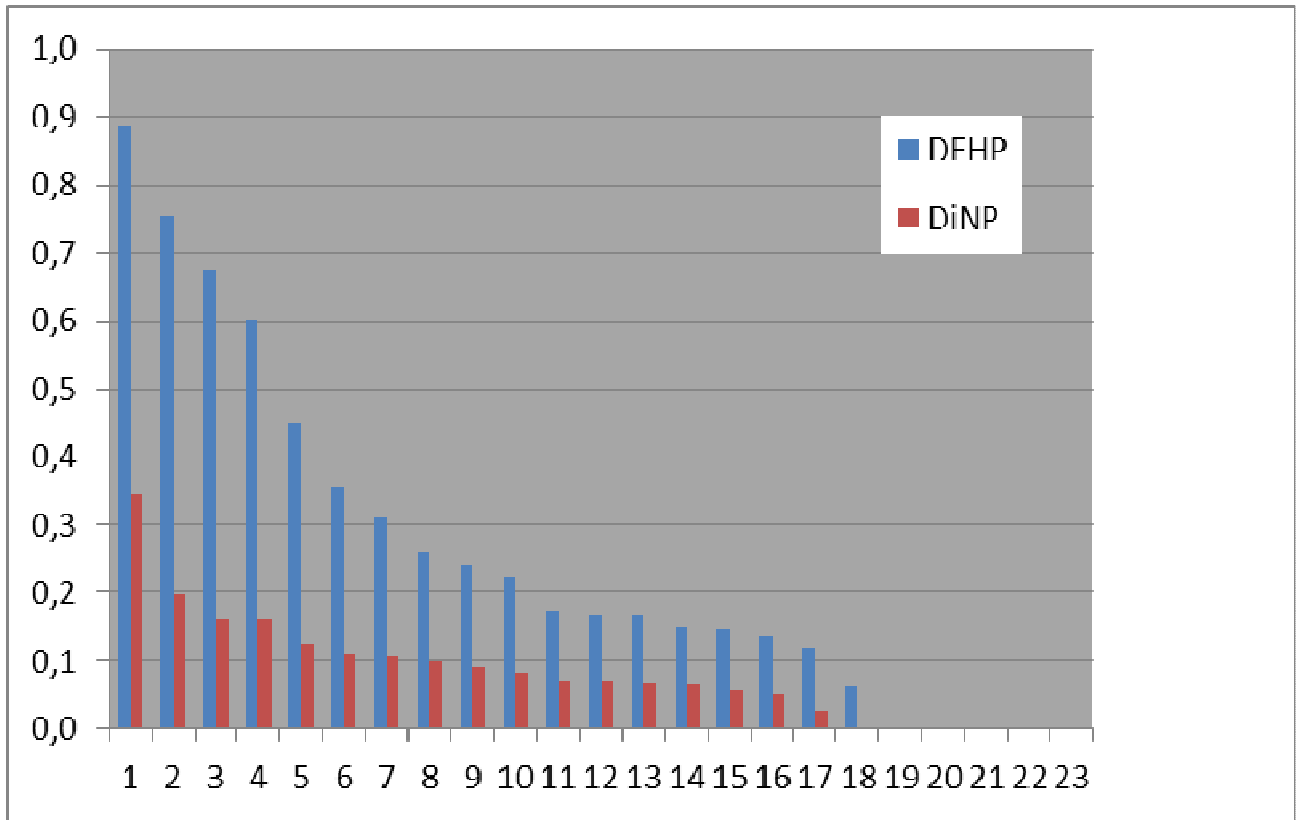


Abb. 19: Messungen von DEHP und DiNP in der Raumluft in Berlin in µg/m³

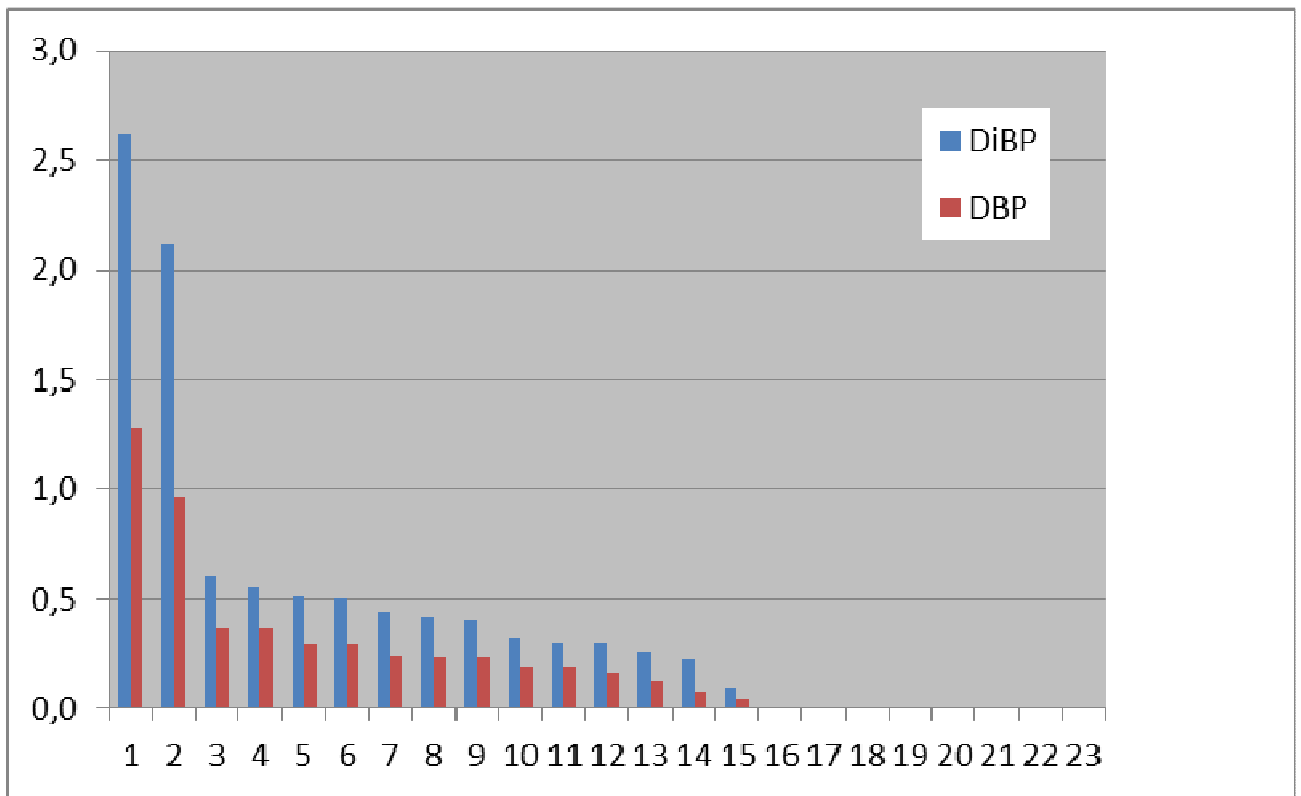


Abb. 20: Messungen von DiBP und DnBP in der Raumluft in Berlin in µg/m³

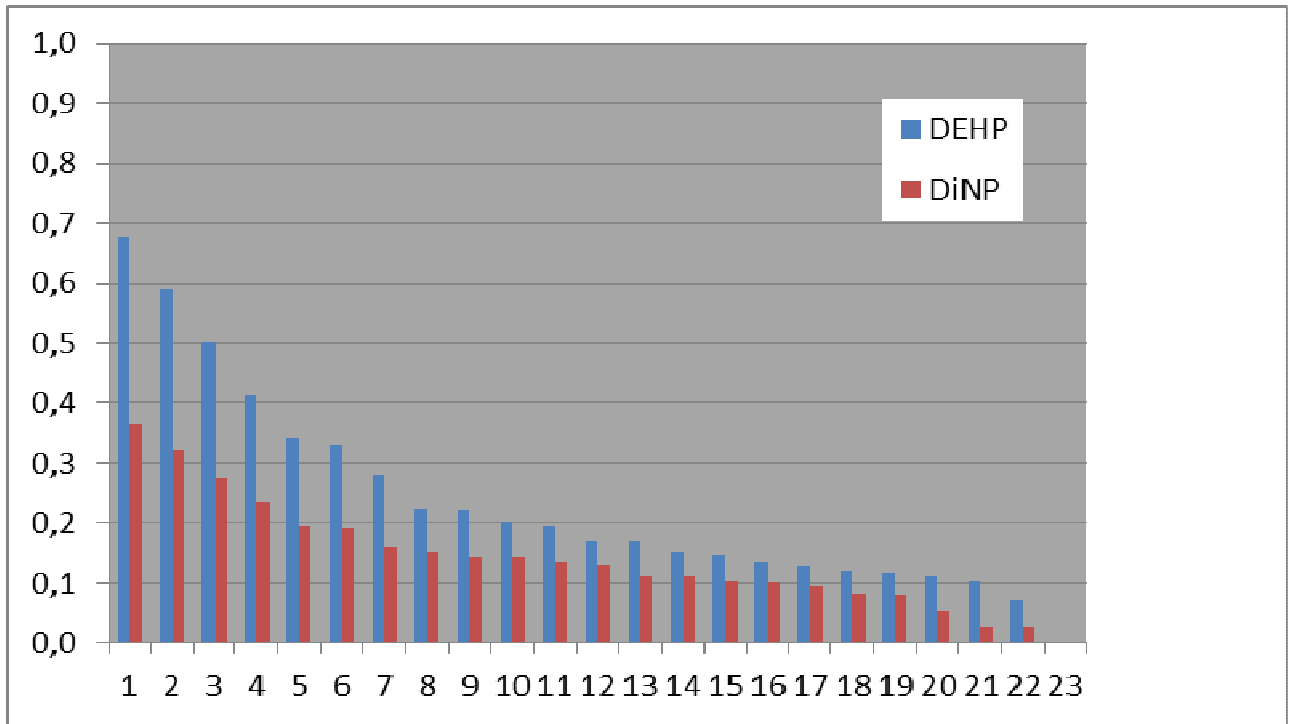


Abb. 21: Messungen von DEHP und DiNP in der Raumluft in Bayern in µg/m³

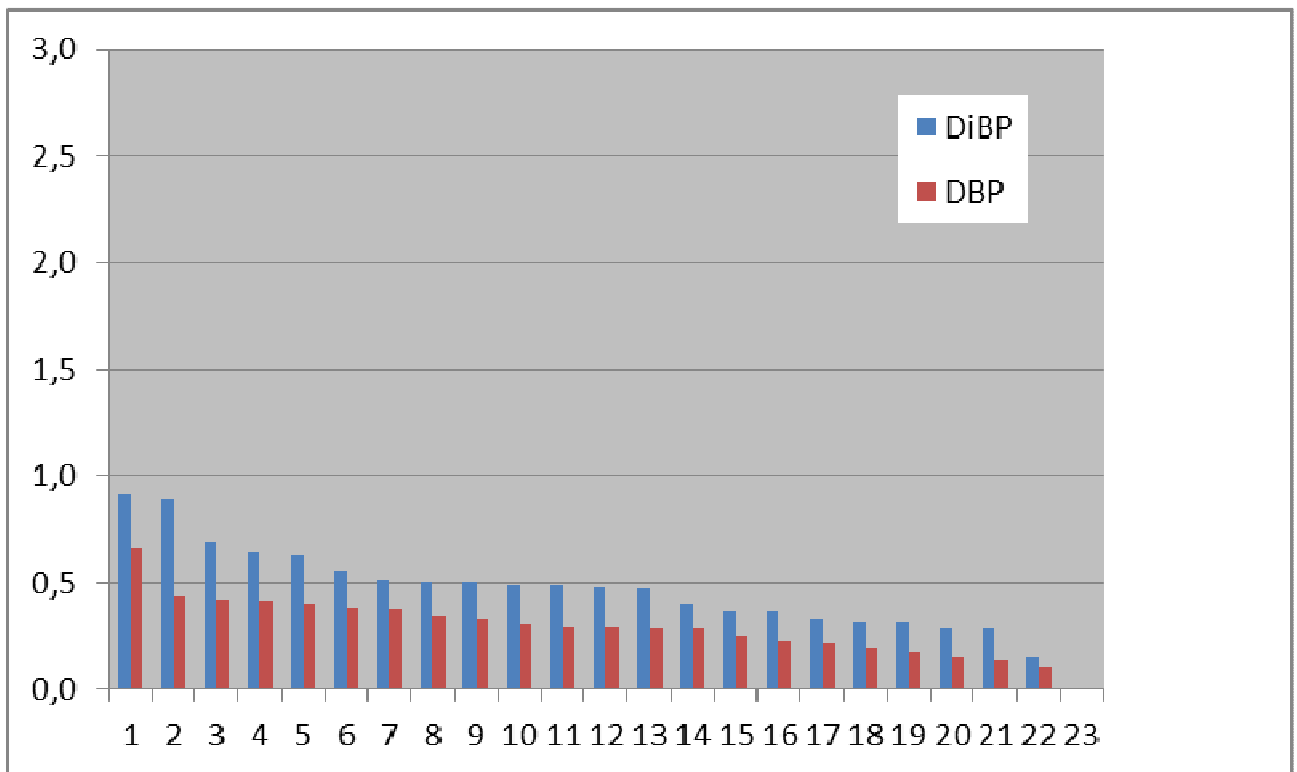


Abb. 22: Messungen von DiBP und DnBP in der Raumluft in Bayern in µg/m³



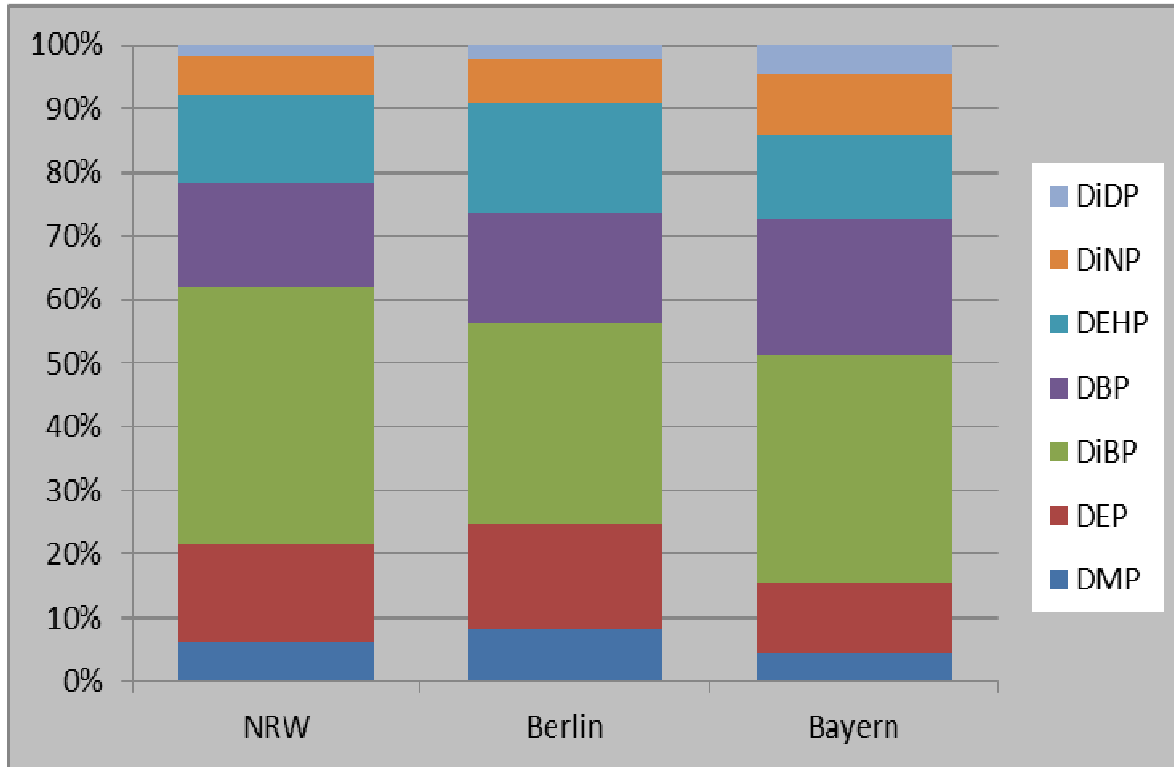


Abb. 23: Anteil der wesentlichsten Phthalate an den Gesamtgehalten (unter Berücksichtigung der Mediane)

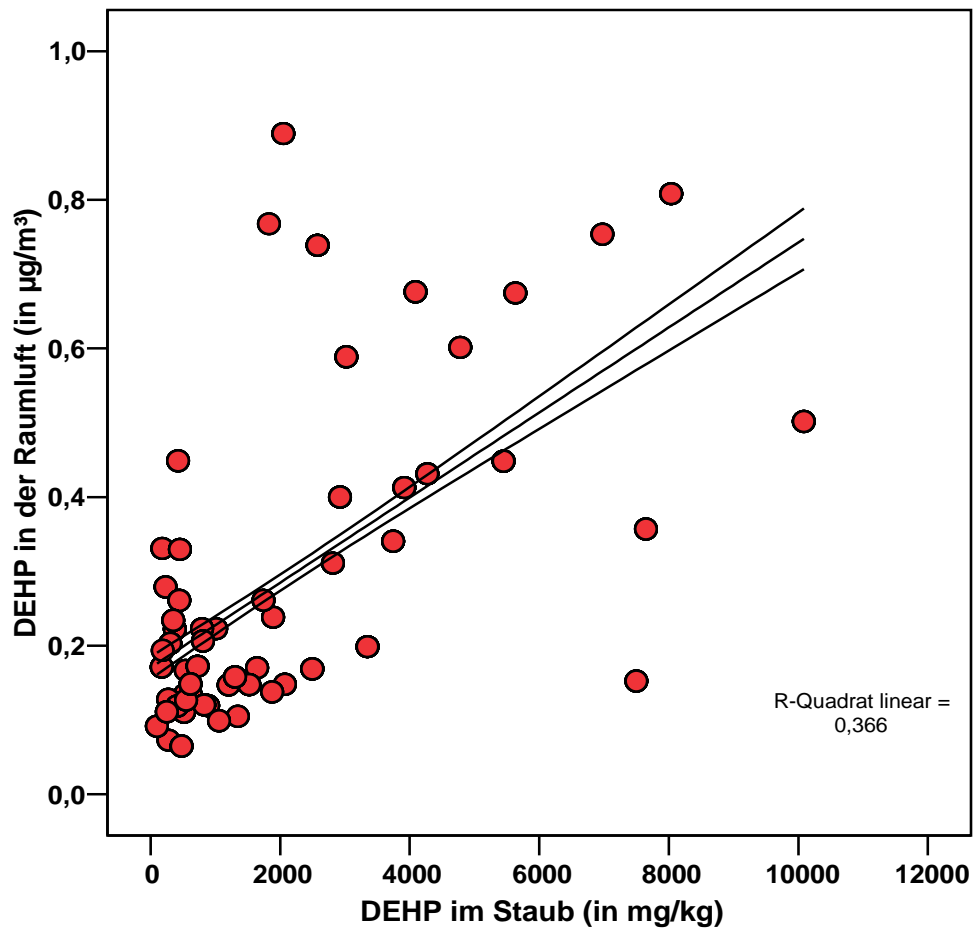


Abb. 24: Beziehung zwischen den DEHP-Gehalten in der Raumluft und im Hausstaub der Kitas

## 6.4 Ergebnisse von Phthalaten im Hausstaub

In der Tabelle 7 sind die statistischen Kennwerte zu den Phthalatgehalten im Hausstaub für alle Einrichtungen und für die jeweiligen Bundesländer zusammengestellt. Die Ergebnisse von 4 einzelnen Phthalaten sind gleichfalls für alle Länder und einzeln für jede Kindertagesstätte geordnet nach der Höhe in den Abbildungen 25 bis 32 dargestellt.

DiBP, DEHP und DiNP konnten in 100 %, DiDP in 98 % und DnBP in 97 % aller Staubproben nachgewiesen werden. BBzP konnte nur in 78 % der Proben oberhalb der Nachweisgrenze gefunden werden. Unter Berücksichtigung aller Kitas lagen die medianen Gehalte bei 888 mg/kg (DEHP), 302 mg/kg (DiNP), 34 mg/kg (DiDP), 21 mg/kg (DnBP), 20 mg/kg (DiBP), 6 mg/kg (BBzP), 1,3 mg/kg (DEP), 0,7 mg/kg (DMP) und 0,3 mg/kg (DcHP). Insbesondere für das DEHP und DiNP wurden Maximalgehalte von 10086 mg/kg bzw. 7091 mg/kg beobachtet. DAIP, DnPrP, DnPP, DPhP und DnOP wurden nur in einzelnen Proben oder gar nicht nachgewiesen.

In 15 der 63 Einrichtungen war ein PVC-Fußbodenbelag vorhanden, der eine mögliche Quelle für erhöhte Phthalatbelastungen darstellen könnte. Trotzdem waren für kein untersuchtes Phthalat die Gehalte in diesen Kitas signifikant höher im Vergleich zu Einrichtungen ohne diesen Bodenbelag. Es ergaben sich auch keine signifikanten Unterschiede in der Belastungshöhe in Abhängigkeit von der Anwesenheit einer Kuschelecke (in 31 Einrichtungen) oder der Anzahl an Plastikspielzeug in den Kitas.

Zwischen den Bundesländern war die Belastungssituation verschieden. Während sich der höchste Median für DEHP mit 1707 mg/kg in Berlin ergab (NRW: 828 mg/kg; Bayern: 690 mg/kg), wurde für DiNP der höchste Median mit 396 mg/kg in Bayern (Berlin: 318 mg/kg; NRW: 302 mg/kg) beobachtet. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Bundesländern ergaben sich jedoch nur für DnBP, BBzP und DiDP, nicht aber für DEHP und DiNP.

In der Abbildung 33 ist der Anteil der einzelnen Phthalate an den Gesamtgehalten für jedes Bundesland dargestellt, wobei DEHP und DiNP die Gesamtgehalte dominieren. In Nordrhein-Westfalen und insbesondere in Bayern hat das DiNP einen höheren Anteil als in Berlin. Die anderen Phthalate spielen mengenmäßig im Staub eine untergeordnete Rolle.

**Tab. 7:** Gehalte der Phthalate in den sedimentierten Staubproben in mg/kg

Sub- stanz	N	N>BG	Mittelwert	Min-Max	Median	95. Perzentil
<b>Alle Kitas</b>						
DMP	63	52	0,7	0,02-11	0,3	2,4
DEP	63	63	3,4	0,4-101	1,4	7,4
DiBP	63	63	39	7-335	20	174
DnBP	63	61	30	2-266	21	95
BBzP	63	49	21	1-348	6	93
DEHP	63	63	1973	99-10086	888	7616
DcHP	63	46	5,4	0,02-239	0,3	12
DiNP	63	63	745	29-7091	302	2955
DiDP	63	62	60	5-571	34	170
<b>Kitas in Nordrhein-Westfalen</b>						
DMP	23	14	0,3	0,02-1,7	0,1	1,6
DEP	23	23	5,9	0,4-101	1,3	82
DiBP	23	23	38	7-335	18	283
DnBP	23	22	23	2-102	16	91
BBzP	23	14	5	1-17	3	16
DEHP	23	23	1723	99-8036	828	7519
DcHP	23	11	11	0,02-239	0,1	194
DiNP	23	23	737	29-2982	291	2955
DiDP	23	22	39	5-227	23	210
<b>Kitas in Berlin</b>						
DMP	18	17	0,8	0,1-2,5	0,5	2,4
DEP	18	18	2,3	0,7-9,2	1,8	7,4
DiBP	18	18	54	12-226	26	186
DnBP	18	18	50	8-266	34	149
BBzP	18	17	48	2-348	10	261
DEHP	18	18	2377	424-7646	1707	7110
DcHP	18	18	4,0	0,3-16	2,5	11,8
DiNP	18	18	1024	92-7091	318	5826
DiDP	18	18	85	11-571	49	221
<b>Kitas in Bayern</b>						
DMP	22	21	1,1	0,1-11	0,3	10
DEP	22	22	1,7	0,4-7,4	1,3	6,8
DiBP	22	22	26	7-96	19	88
DnBP	22	21	21	2-54	21	52
BBzP	22	18	14	2-92	7	83
DEHP	22	22	1904	172-10086	690	9697
DcHP	22	17	0,6	0,02-4,0	0,2	3,7
DiNP	22	22	522	121-1534	396	1471
DiDP	22	22	62	14-170	44	170

Werte kleiner Bestimmungsgrenze bzw. Nachweisgrenze sind mit der Hälfte berücksichtigt

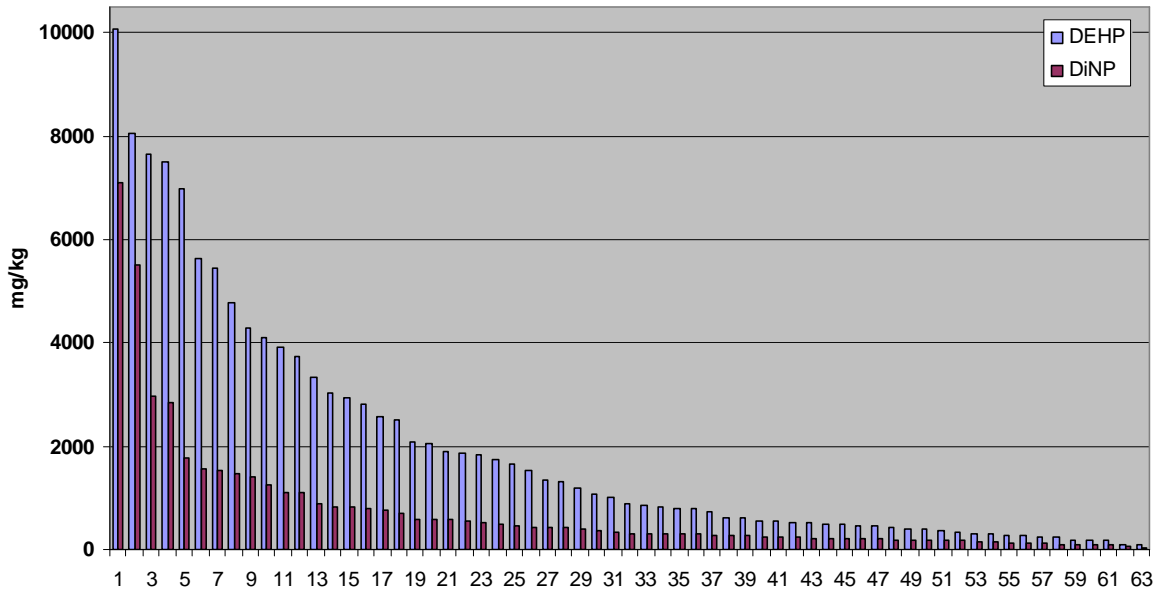


Abb. 25: Messungen von DEHP und DiNP im sedimentierten Staub in allen Kitas

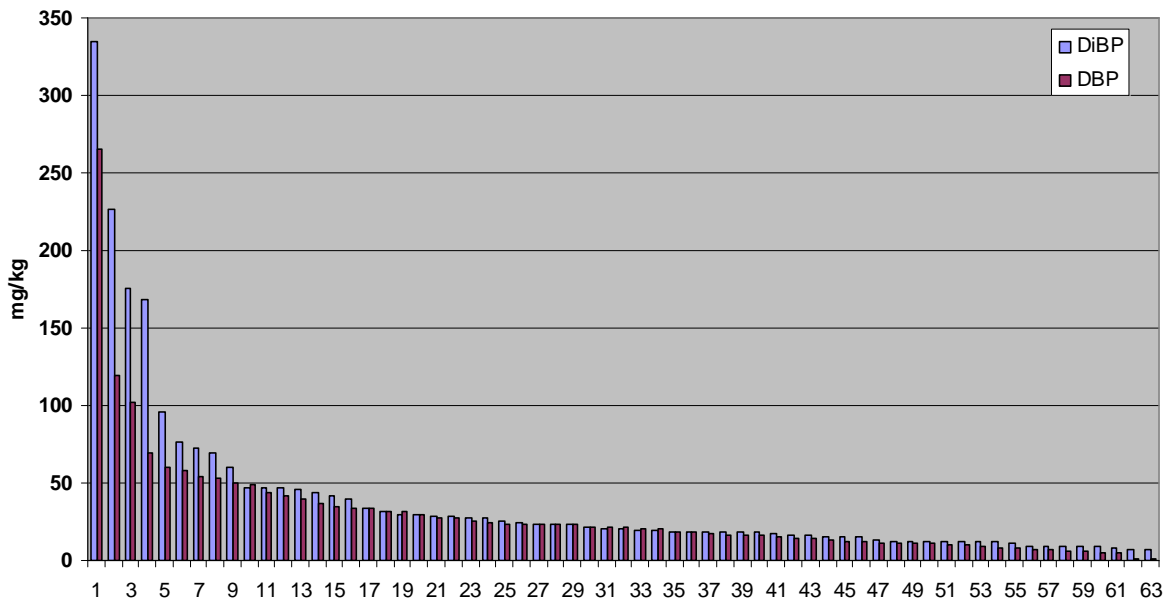


Abb. 26: Messungen von DiBP und DnBP im sedimentierten Staub in allen Kitas

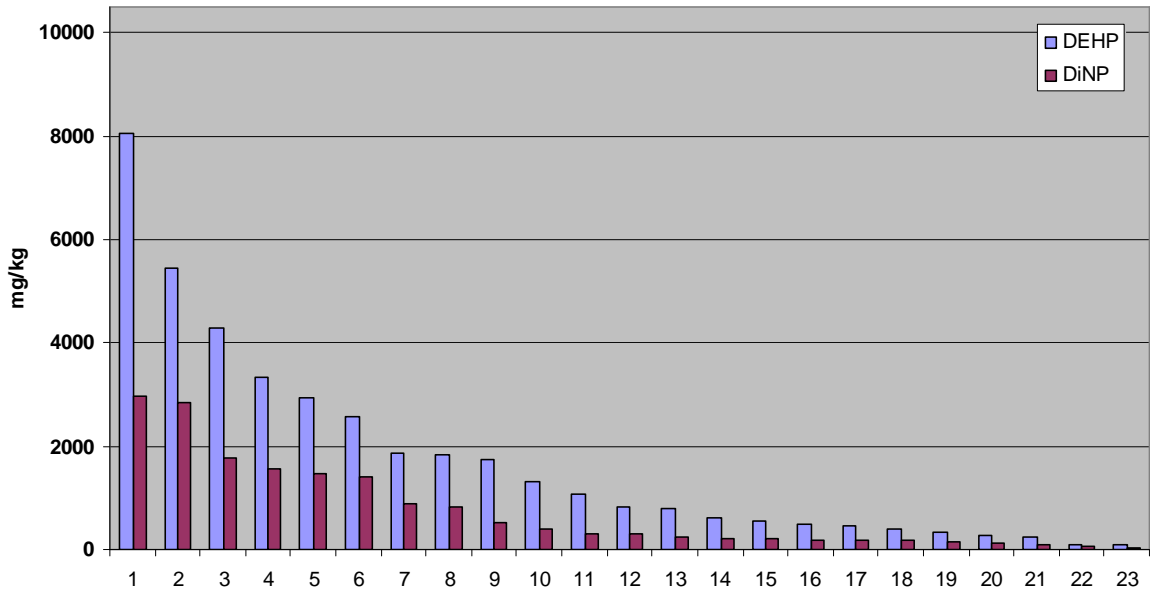


Abb. 27: Messungen von DEHP und DiNP im sedimentierten Staub in Nordrhein-Westfalen

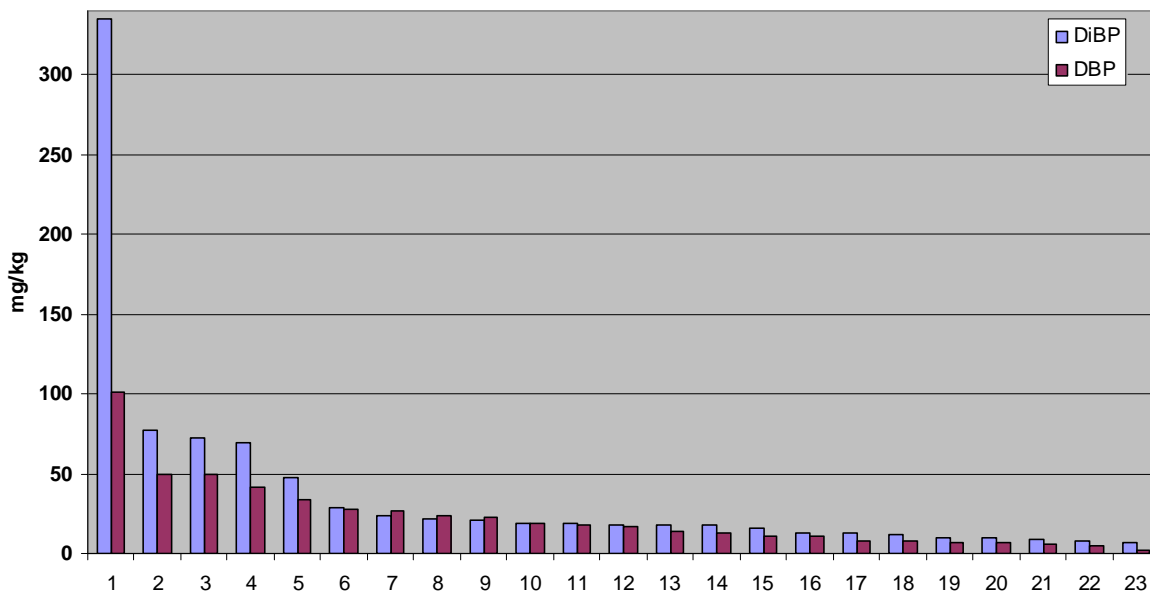


Abb. 28: Messungen von DiBP und DnBP im sedimentierten Staub in Nordrhein-Westfalen

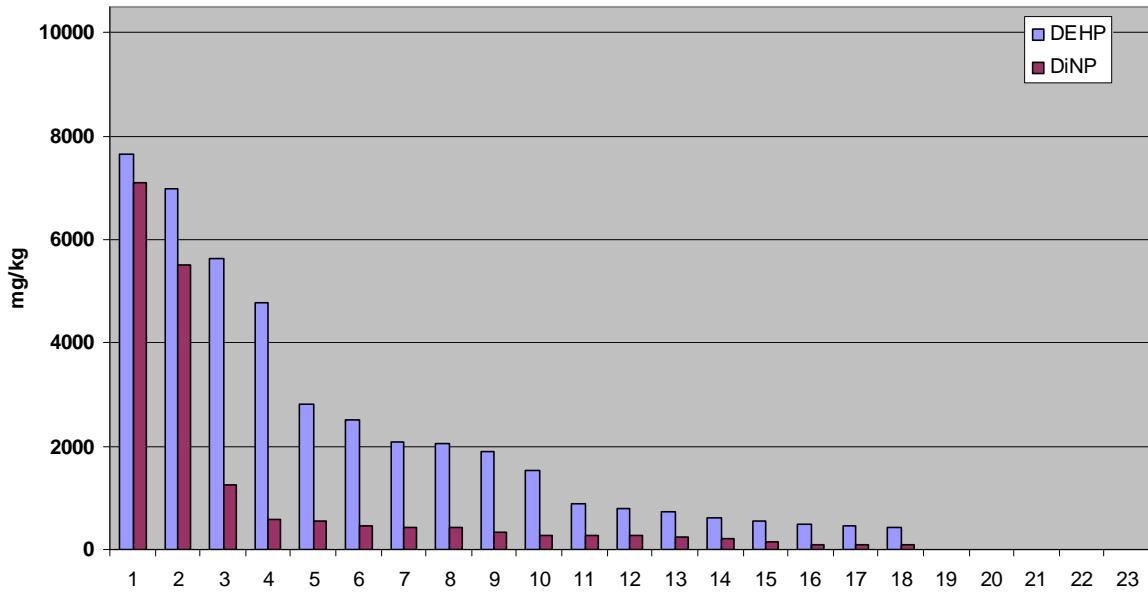


Abb. 29: Messungen von DEHP und DiNP im sedimentierten Staub in Berlin

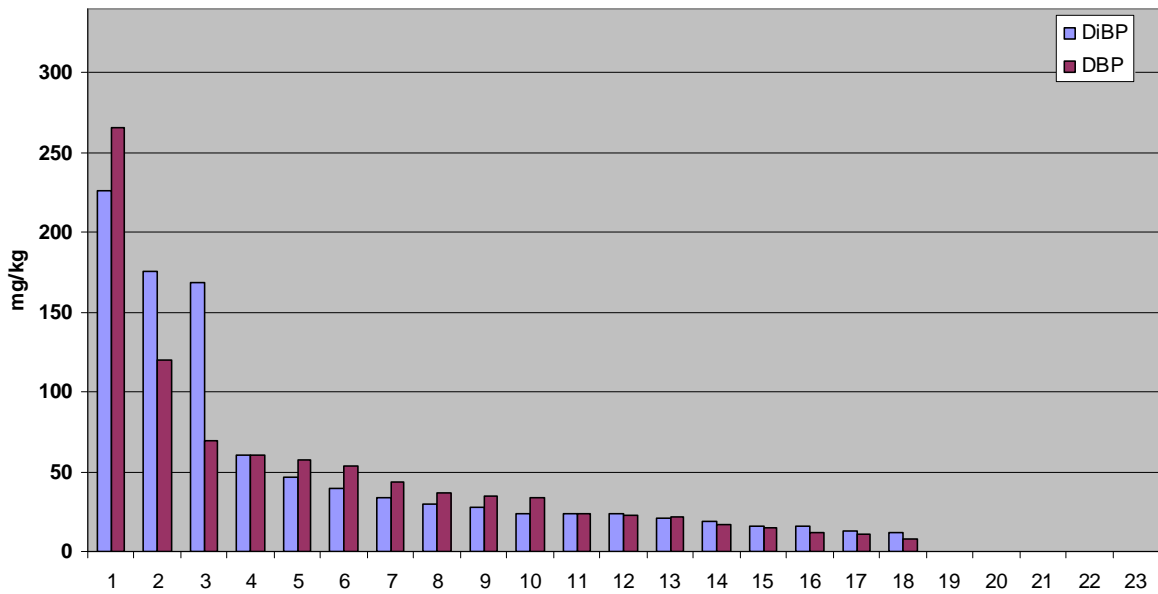


Abb. 30: Messungen von DiBP und DnBP im sedimentierten Staub in Berlin

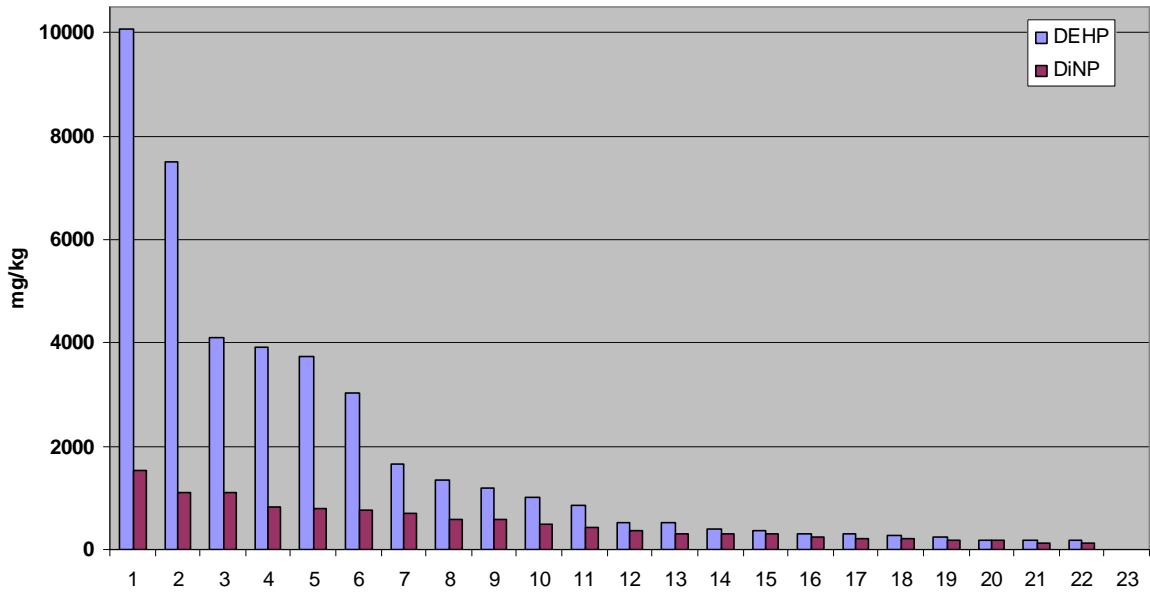


Abb. 31: Messungen von DEHP und DiNP im sedimentierten Staub in Bayern

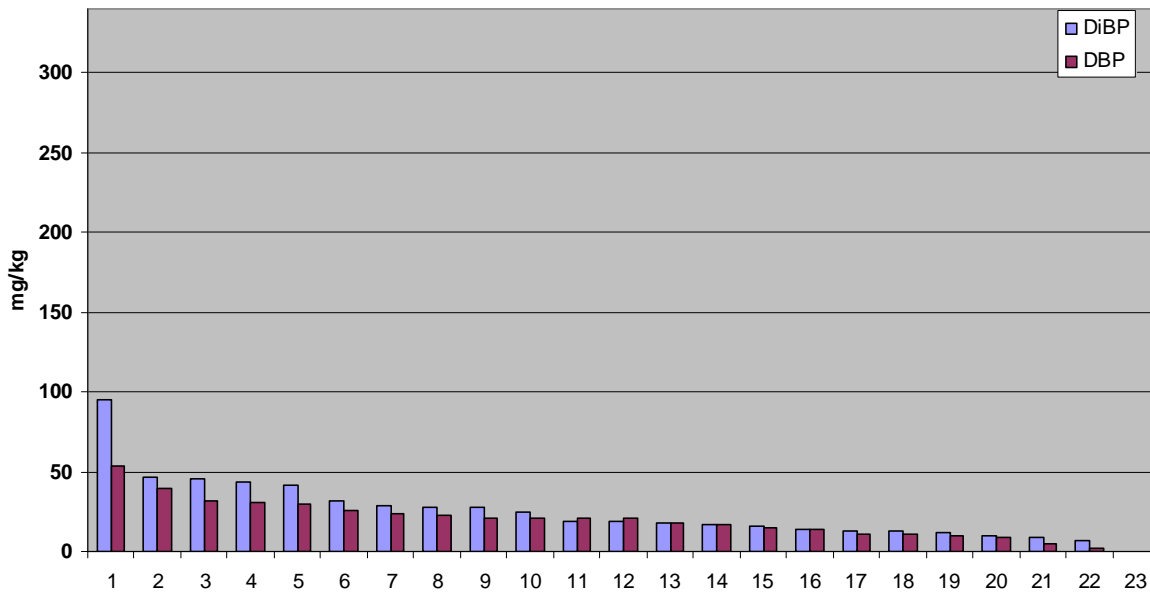
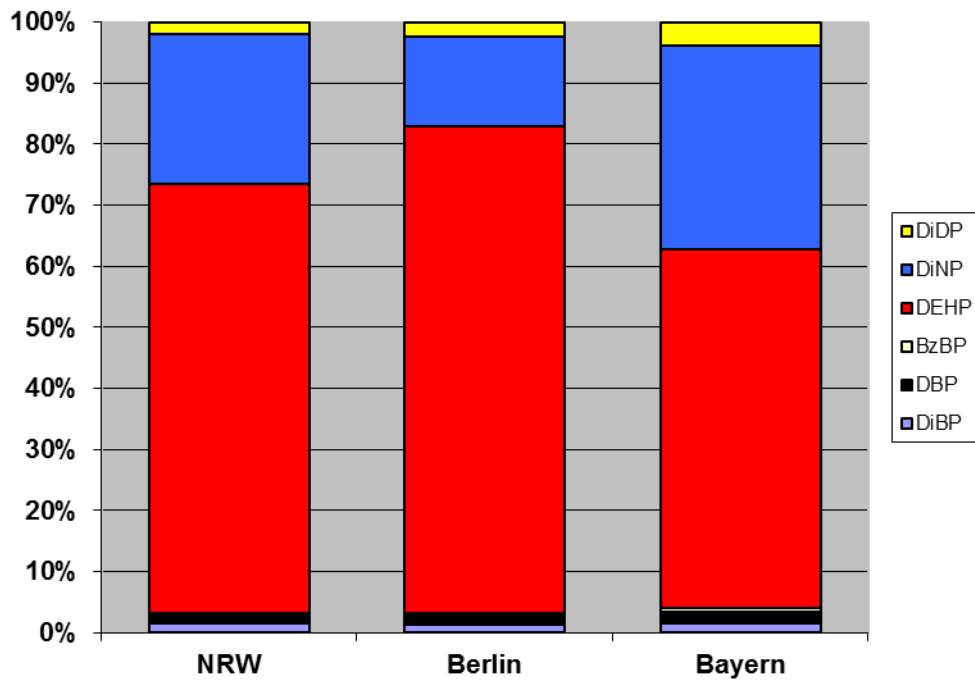


Abb. 32: Messungen von DiBP und DnBP im sedimentierten Staub in Bayern



**Abb. 33:** Anteil der wesentlichsten Phthalate an den Gesamtgehalten (unter Berücksichtigung der Mediane)



## 6.5 Ergebnisse der Metabolitenausscheidung im Urin

### 6.5.1 Metabolite im Urin nach Kitabesuch

In der Tabelle 8 sind die statistischen Kennwerte der Phthalatmetabolite im Urin für alle Teilnehmer und getrennt nach Bundesländern dargestellt.

Die Metabolite MnBP, MiBP, 5OH-MEHP, 5oxo-MEHP konnten in 100 %, 7oxo-MiNP in 98 %, MBzP in 82 %, MEP in 67 % und OH-MiDP in 30 % aller Urinproben nachgewiesen werden. Demgegenüber wurden MnOP und MiPP nur in 6 bzw. 2 Proben oberhalb der Nachweisgrenze gefunden, der sekundäre Metabolit (MHPP) des DnPP in keiner Probe. Weitere Metabolite der jeweiligen Phthalate wurden nicht ausgewertet, da aufgrund der kinetischen Daten bzw. dem Wissen aus früheren Studien eine Berechnung der Gesamtaufnahme für alle untersuchten Phthalate unter Verwendung der gemessenen Metabolite möglich ist. Für DEHP wurden zwei Metabolite (5OH-MEHP und 5oxo-MEHP) ausgewertet, da für DEHP ein HBM-Wert vorliegt, der die Summe aus beiden Metaboliten berücksichtigt.

Unter Berücksichtigung aller Urinproben wurden die höchsten medianen Gehalte für MiBP (44,7 µg/l), MnBP (32,4 µg/l) und die beiden sekundären Metabolite des DEHP mit 16,5 µg/l (5OH-MEHP) und 17,9 µg/l (5oxo-MEHP) beobachtet. Insgesamt zeigen einige Metabolitenkonzentrationen eine erhebliche Schwankungsbreite. So wurden für MEP und MiBP Maximalgehalte von 5225 µg/l bzw. 2063 µg/l gefunden.

Der Fußbodenbelag in den Einrichtungen (PVC, Teppich, Holz) hatte keinen Einfluss auf die Höhe der im Urin ausgeschiedenen Metabolitenkonzentrationen.

Wie schon bei den Ergebnissen im Hausstaub ergaben sich zwischen den Bundesländern Unterschiede in der Belastungssituation. Während sich der höchste Median für MnBP mit 37,6 µg/l (NRW: 30,6 µg/l; Bayern: 30,1 µg/l) und mit MBzP 13,0 µg/l (Bayern: 12,2 µg/l; NRW: 9,7 µg/l) in Berlin ergaben, wurden für 7oxo-MiNP die höchsten Gehalte mit 5,2 µg/l in Bayern (Berlin: 3,5 µg/l; NRW: 4,7 µg/l) gefunden. Statistisch signifikante Unterschiede ließen sich lediglich für die Metabolite MnBP, MBzP, 7oxo-MiNP und OH-MiDP beobachten.

Es zeigte sich eine statistisch signifikante Korrelation zwischen den Gehalten an MBzP im Urin und den Konzentrationen an BBzP im Staub ( $r: 0,488$ ;  $p < 0,001$ ), und, wenn auch geringer, zwischen MnBP und DnBP ( $r: 0,192$ ,  $p < 0,001$ ) sowie zwischen 5-OH-MEHP bzw. 5oxo-

MEHP und DEHP ( $r: 0,098$ ;  $p= 0,023$ ; bzw.  $r: 0,099$ ,  $p=0,021$ ). Für MEP, MiBP, DiNP und DiDP wurde dieser Zusammenhang nicht beobachtet.

Es ergaben sich statistisch signifikante Korrelationen zwischen den Gehalten an MnBP im Urin und den Konzentrationen an DnBP in der Raumluft ( $r: 0,322$ ;  $p<0,001$ ), und, wenn auch geringer, zwischen 5-OH-MEHP bzw. 5oxo-MEHP und DEHP ( $r: 0,182$ ;  $p< 0,001$ ; bzw.  $r: 0,189$ ,  $p< 0,001$ ) bzw. MiBP und DiBP ( $r: 0,103$ ;  $p= 0,009$ ). Für MEP und DiNP wurde dieser Zusammenhang nicht beobachtet. Für BBzP und DiDP lagen zu wenig quantifizierbare Ergebnisse vor.

**Tab. 8:** Gehalte der Phthalatmetabolite in den Urinproben in µg/l

Substanz	N	N>NG	Mittelwert	Min-Max	Median	95. Perzentil
<b>Alle</b>						
MEP	663	443	34,8	1,3-5225	14,4	112
MnBP	663	663	42,6	2,3-221	32,4	124
MiBP	663	663	64,4	2,1-2063	44,7	155
MBzP	663	543	20,2	0,8-311	11,6	80,7
MnOP	663	6				
MiPP	663	2				
5OH-MEHP	663	663	22,5	0,8-225	16,5	60,2
5oxo-MEHP	663	663	23,1	0,8-168	17,9	58,2
7oxo-MiNP	663	648	10,5	0,2-486	4,6	29,9
OH-MiDP	663	199	2,8	0,8-155	0,8	8,6
<b>Nordrhein-Westfalen</b>						
MEP	253	167	27,1	1,3-349	14,7	119
MnBP	253	253	38,5	2,3-167	30,6	99,8
MiBP	253	253	61,8	5,1-1068	45,7	143
MBzP	253	201	14,6	0,8-153	9,7	54,2
MnOP	253	2				
MiPP	253	1				
5OH-MEHP	253	253	20,9	0,8-225	16,0	51,8
5oxo-MEHP	253	253	21,9	1,2-168	17,2	48,5
7oxo-MiNP	253	248	9,5	0,3-485	4,7	18,2
OH-MiDP	253	113	3,3	0,8-155	0,8	7,3
<b>Berlin</b>						
MEP	174	111	23,5	1,3-282	13,4	85,6
MnBP	174	174	56,9	2,6-221	37,6	175
MiBP	174	174	73,9	2,1-2063	42,3	213
MBzP	174	132	27,7	0,8-311	13,0	131
MnOP	174	1				
MiPP	174	0				
5OH-MEHP	174	174	24,7	1,3-191	16,2	67,3
5oxo-MEHP	174	174	27,3	1,3-165	19,7	72,8
7oxo-MiNP	174	165	8,6	0,3-258	3,5	31,9
OH-MiDP	174	52	3,0	0,8-134	0,8	9,0
<b>Bayern</b>						
MEP	236	165	51,6	1,3-5225	14,5	120
MnBP	236	236	36,4	4,8-143	30,1	87,8
MiBP	236	236	60,1	3,4-256	47,1	155
MBzP	236	210	20,8	0,8-153	12,2	78,4
MnOP	236	3				
MiPP	236	1				
5OH-MEHP	236	236	22,5	0,8-156	17,4	61,6
5oxo-MEHP	236	236	21,3	0,8-122	17,9	48,8
7oxo-MiNP	236	235	13,1	0,2-258	5,2	56,8
OH-MiDP	236	34	2,2	0,8-65,5	0,8	10,2

Werte kleiner Nachweisgrenze wurden mit der Hälfte berücksichtigt

### 6.5.2 Vergleich der Ausscheidung vor und nach dem Kita-Besuch

Für insgesamt 150 Kinder lagen sowohl Urinproben am Morgen des Untersuchungstages (immer montags) und am Abend nach dem Kita-Aufenthalt vor.

In der Tabelle 9 sind die statistischen Kennwerte der Phthalatmetabolite im Urin für die vorgenannten Teilnehmer dargestellt. Es fällt auf, dass die medianen Konzentrationen aller Metabolite in den Morgenurinproben höher liegen als in denen nach dem Kita-Tag.

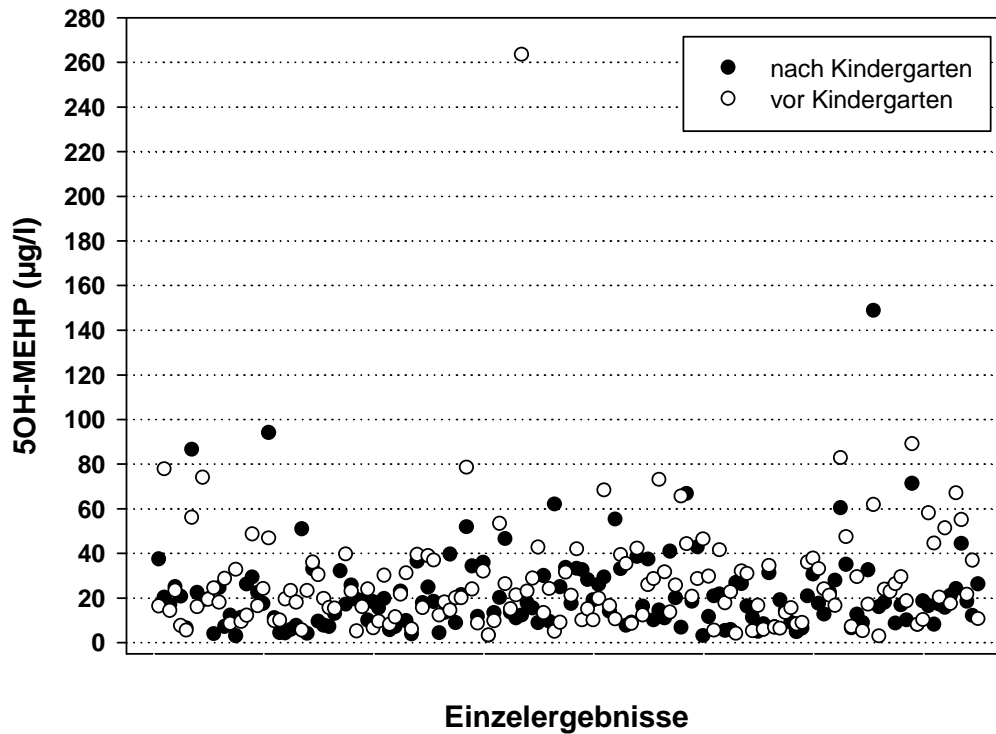
Für MEP waren die medianen Gehalte um den Faktor 1,7 höher, für MnBP um 1,6, für MBzP um 1,5, für MiBP um 1,5, für 5OH-MEHP um 1,2 und für 5oxo-MEHP um 1,3. Lediglich für das 7oxo-MiNP lag der Faktor mit 0,9 niedriger. Dies wird auch durch den Mann-Whitney-U Test bestätigt, bei dem außer für das 7oxo-MiNP alle Metabolite statistisch signifikant höhere Konzentrationen vor im Vergleich zu nach dem Kita-Aufenthalt zeigten.

**Tab. 9:** Gehalte der Phthalatmetabolite in den Urinproben vor und nach dem Kitabesuch in  $\mu\text{g/l}$  (N: 150)

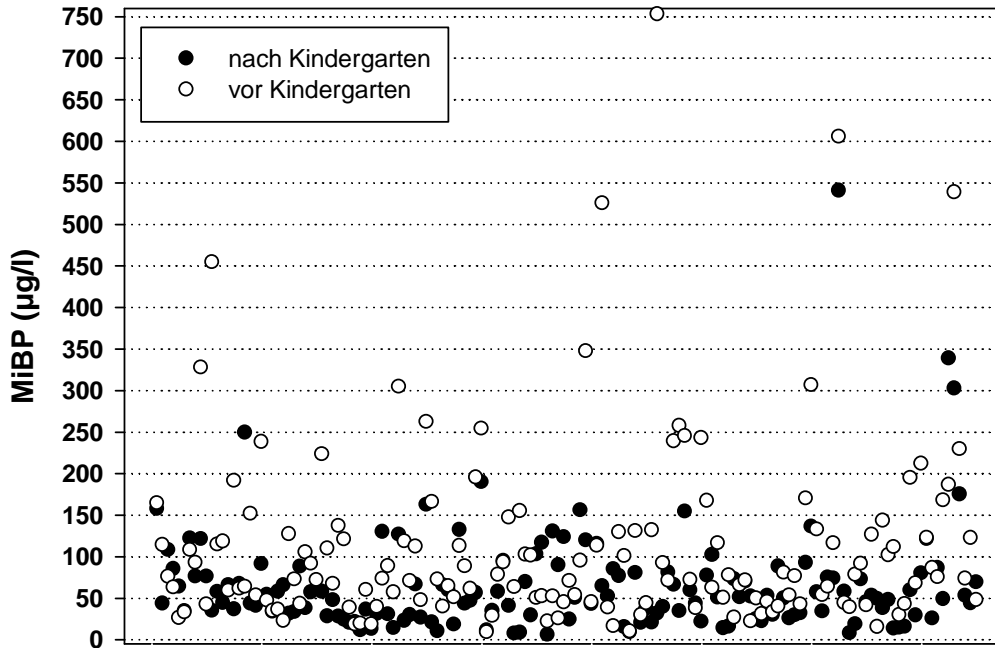
Substanz	Mittelwert	Min-Max	Median	95. Perzentil
<b>Nach dem Kitaaufenthalt</b>				
MEP	39,5	3,4-349	23,7	145
MnBP	46,2	5-221	33,5	127
MiBP	65,3	5,4-540	50,5	156
MBzP	17,9	3,2-117	13,3	42,2
5OH-MEHP	21,5	2,7-149	17,5	53,4
5oxo-MEHP	23,1	2,5-165	19,2	48,1
7oxo-MiNP	10,1	0,7-258	5,1	27,9
<b>Vor dem Kitaaufenthalt</b>				
MEP	66,2	3,5-1202	39,5	176
MnBP	71,9	6,9-653	53,3	182
MiBP	111	8,4-753	73,9	305
MBzP	31,0	3,7-261	19,4	92,1
5OH-MEHP	27,0	2,6-263	20,9	67,5
5oxo-MEHP	29,8	4,0-338	24,4	69,4
7oxo-MiNP	15,1	0,2-1018	4,7	31,2

Werte kleiner Nachweisgrenze wurden mit der Hälfte berücksichtigt

In den Abbildungen 34 bis 36 sind beispielhaft für das 5OH-MEHP, das MiBP und das 7oxo-MiNP die Einzelergebnisse dargestellt.

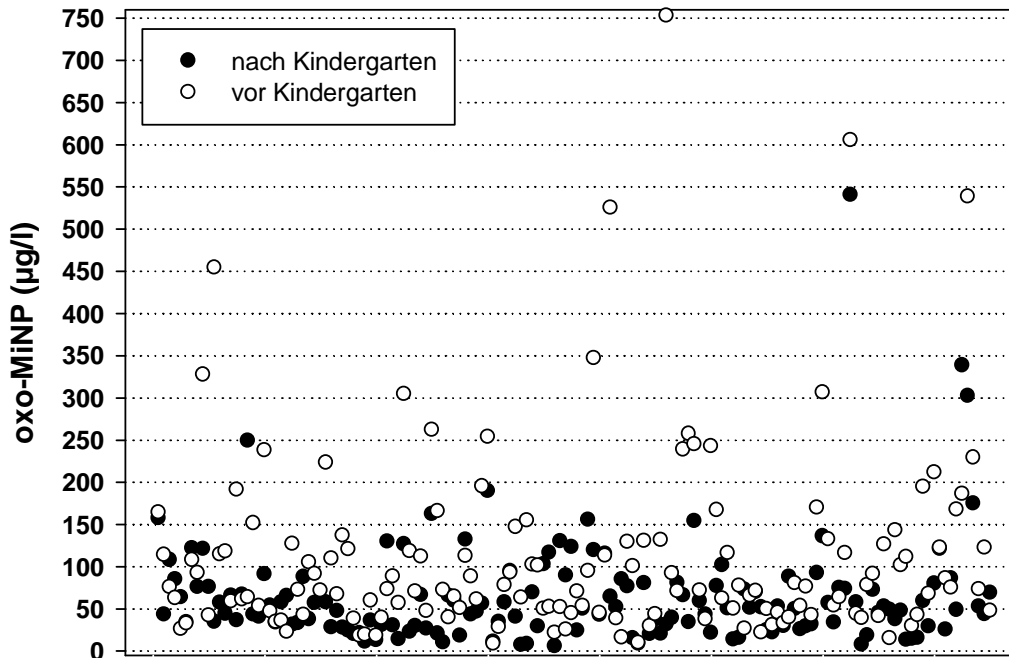


**Abb. 34:** Einzelergebnisse für 5OH-MEHP von Kindern, bei denen sowohl vor als auch am Abend nach dem Kita-Besuch eine Urinprobe vorlag (N: 150)



**Einzelergebnisse**

**Abb. 35:** Einzelergebnisse für MiBP von Kindern, bei denen sowohl vor als auch am Abend nach dem Kita-Besuch eine Urinprobe vorlag (N: 150)

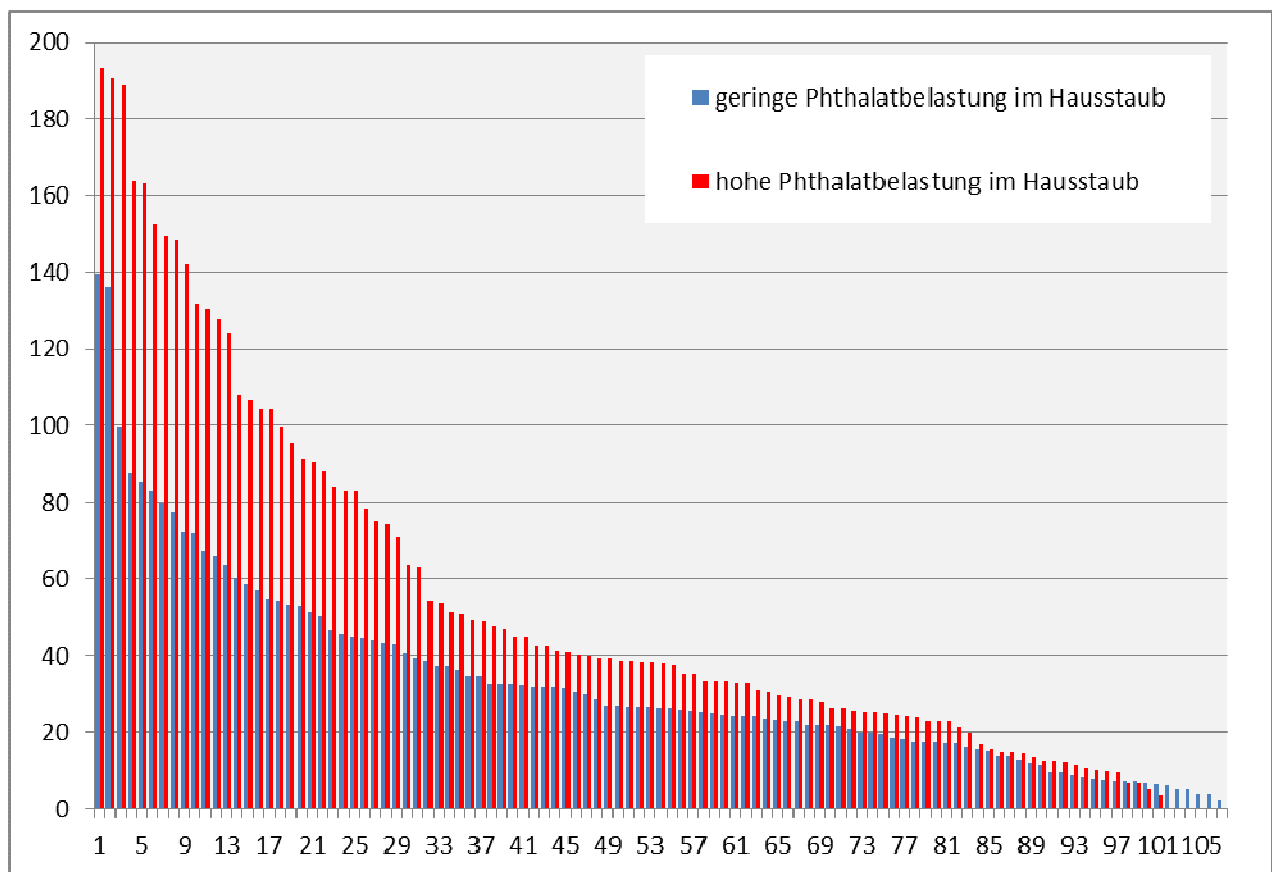


**Einzelergebnisse**

**Abb. 36:** Einzelergebnisse für 7oxo-MiNP von Kindern, bei denen sowohl vor als auch am Abend nach dem Kita-Besuch eine Urinprobe vorlag (N: 150)

### 6.5.3 Vergleich der 10 am höchsten und geringsten belasteten Einrichtungen

Für die Phthalate DEHP, DiBP, DnBP, BBzP und DiNP wurden jeweils getrennt die zehn im Hausstaub am höchsten belasteten Einrichtungen mit den zehn am geringsten belasteten verglichen. Es ergibt sich für DnBP und BBzP ein statistisch signifikanter Unterschied ( $p < 0.001$ ) in der Höhe der MnBP- bzw. der MBzP-Ausscheidung zwischen diesen beiden Untergruppen. So lag der Median für MnBP bei Kindern aus geringbelasteten Einrichtungen bei  $26,4 \mu\text{g/l}$ , während er bei den aus höher belasteten  $38,7 \mu\text{g/l}$  betrug. Für MBzP wurden  $11,7$  bzw.  $21,9 \mu\text{g/l}$  gefunden. In der Abbildung 37 sind die Einzelwerte geordnet nach den höchsten Werten für beide Gruppen dargestellt. Nicht für 5OH-MEHP, aber für das 5oxo-MEHP ließ sich gleichfalls ein, wenn auch geringerer signifikanter Unterschied ( $p = 0.016$ ) finden. Für DiBP und DiNP ergaben sich keine statistisch bedeutsamen Unterschiede.



**Abb. 37:** MnBP-Ausscheidung bei Kindern aus den 10 am höchsten belasteten Einrichtungen (N= 101) im Vergleich zu Kindern aus den 10 am niedrigsten belasteten (N= 107)

Dieser Vergleich legt den Schluss nahe, dass der Aufenthalt in den höher belasteten Kitas (bezogen auf den Hausstaub) mit einer höheren internen Belastung der Kinder im Vergleich zu denen in geringer belasteten Kitas verbunden ist. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen,

dass die Belastungen der Kinder insgesamt im statistischen Mittel vor Kita-Aufenthalt höher lagen als am Ende eines Kita-Tages. Dies gilt auch für die Morgenurine von Kindern aus höher belasteten Kitas, die deutlich höhere Phthalatmetaboliten-Konzentrationen aufwiesen als die Urinproben, die nach dem Aufenthalt gewonnen wurden. So zeigt sich am Beispiel von MnBP, dass die Belastung im Urin vor Besuch hochbelasteter Kitas deutlich höher liegt als nach Kita-Aufenthalt (siehe Tabelle 10). Vor diesem Hintergrund lässt sich kein kausaler Zusammenhang belegen, dass der Aufenthalt in der Kita mit einer Zusatzbelastung verbunden ist, die einen messbaren und relevanten Beitrag zur bestehenden Grundbelastung aus anderen Quellen liefert.

**Tab. 10:** MnBP-Ausscheidung ( $\mu\text{g/l}$ ) vor und nach dem Kitabesuch bei Kindern aus den 10 am höchsten belasteten Einrichtungen im Vergleich zu Kindern aus den 10 am niedrigsten belasteten Einrichtungen

	<b>Hausstaub gering belastet</b>		<b>Hausstaub hoch belastet</b>	
	<b>Urin nach Kitaaufenthalt</b>	<b>Urin vor Kitaaufenthalt</b>	<b>Urin nach Kitaaufenthalt</b>	<b>Urin vor Kitaaufenthalt</b>
Anzahl	107	30	101	21
Median	26,4	38,5	38,7	83,0
95.P	82,0	107,2	152,5	439,5



#### 6.5.4 Vergleich der Gesamtaufnahme mit der Aufnahme über Hausstaub

In unserer Untersuchung haben wir die korporale Gesamt-Zufuhr aus den Ergebnissen des Human-Biomonitoring im Urin zurückgerechnet. Daneben ist es auch möglich, die Zufuhr über die Hausstaubaufnahme zu berechnen. Es ist in der wissenschaftlichen Literatur bekannt, dass insbesondere Kleinkinder durch ihre Spielaktivitäten und den häufigen Hand-zu-Mund Kontakt größere Mengen an Staub aufnehmen können. In der neuesten Abschätzung geht die amerikanische Umweltschutzbehörde US-EPA davon aus, dass Kleinkinder im Median täglich 60 mg Hausstaub aufnehmen (US-EPA 2008). Zur Abschätzung der Aufnahme über diesen Pfad wird dabei von einer 100 %igen Resorption aus dem Magen-Darm-Trakt und einem Kind mit einem Körpergewicht von 18 kg ausgegangen.

In der folgenden Tabelle 12 sind die statistischen Kennwerte für die Gesamt-Zufuhr und die Zufuhr über Hausstaubaufnahme zusammengestellt. Während der niedrige Anteil von DnBP, DiBP und BBzP an der Gesamtaufnahme noch plausibel erscheint, ist der hohe Anteil beim DEHP unter Betrachtung des Medians eher wenig wahrscheinlich, da aufgrund der Expositionsabschätzungen in der wissenschaftlichen Literatur der mit Abstand größte Anteil der Phthalat-Zufuhr über Nahrungsmittel zuzuschreiben ist. Dies erklärt auch die deutliche Überschätzung der Aufnahme aus dem Staub bei Berücksichtigung des 95. Perzentils. So wird beim DEHP die durch HBM ermittelte Gesamtaufnahme von 15,5 µg/kg KG durch die Aufnahme an Hausstaub mit 24,8 µg/kg KG um 60 % übertroffen.

Gleiches ergibt sich, wenn man die Mediane und Mittelwerte der Urinhalte der Kinder der 3 höchsten (10085 mg/kg, 8036 mg/kg und 7646 mg/kg) und der 3 am niedrigsten (99 mg/kg, 102 mg/kg und 172 mg/kg) belasteten Kitas für DEHP vergleicht. Sowohl der Median als auch der Mittelwert liegen für die hoch belasteten Kindertagesstätten mit 37,8 bzw. 56,4 µg/l höher als die niedrigen (29,7 bzw. 42,5 µg/l), aber der Unterschied fällt deutlich niedriger aus als aufgrund der großen Unterschiede zwischen den Gehalten im Staub anzunehmen wäre. Insbesondere werden die medianen Urinwerte des Abends (39,9 µg/l) der mit 10085 mg/kg am höchsten belasteten Kindertagesstätte noch von den entsprechenden Montagmorgenuurinwerten (46,2 µg/l) übertroffen. Dies deutet darauf hin, dass die bisher wissenschaftlich benutzten Annahmen der Hausstaubaufnahme und der Resorptionsverfügbarkeit von Staub im Magen-Darm-Trakt zu hoch angesetzt sind. Um künftig realistischere Grundannahmen in die Berechnung der Zufuhr aus Hausstaubdaten einfließen zu lassen, sind intensive Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet notwendig. Gleichzeitig zeigt sich die hohe Bedeutung des Human-Biomonitorings im Rahmen des behördlichen Handelns.

**Tab. 12:** Phthalatzufuhr ermittelt aus den Gehalten der Metabolite im Urin und aus der aufgenommenen Hausstaubmenge in µg/kg KG

Substanz	Errechnete Gesamt-Zufuhr		Errechnete Zufuhr über Hausstaub	
	Median	95. Perzentil	Median	95. Perzentil
DnBP	1,51	5,77	0,07	0,23
DiBP	2,08	7,23	0,07	0,54
BBzP	0,56	3,91	0,02	0,29
DEHP	4,25	15,54	2,96	24,82
DiNP	2,89	18,72	1,01	9,14

## 7 Vergleich der Ergebnisse mit anderen Studien

### 7.1 Vergleich der Abendurin-Ergebnisse mit Referenzwerten

Umfangreichere Untersuchungen zur Belastung von Kindern mit Phthalaten wurden bisher relativ selten durchgeführt. Zum Vergleich der erhobenen Ergebnisse eignet sich am besten der Kinder-Umwelt-Survey (KUS). Bei ihm handelt es sich um eine repräsentative Querschnittsstichprobe von 599 Kindern in Deutschland im Alter von 3 bis 14 Jahren, die im Zeitraum von Mai 2003 bis Mai 2006 untersucht worden waren.

Auf der Grundlage der vorgenannten Untersuchung hat die Kommission Human-Biomonitoring beim Umweltbundesamt sogenannte Referenzwerte abgeleitet. Bei ihnen handelt es sich um Werte für einen chemischen Stoff in einem Körpermedium (z. B. hier Urin), der aus einer Reihe von Messwerten einer Stichprobe aus einer definierten Bevölkerungsgruppe nach einem vorgegebenem statistischen Verfahren abgeleitet wird. Die Kommission hat als Referenzwert das innerhalb des 95 %-Konfidenzintervall gerundete 95. Perzentil der Messwerte einer Stoffkonzentration in dem entsprechenden Körpermedium der Referenzpopulation festgelegt. Für einige Phthalatmetabolite sind Referenzwerte, vereinfacht hier als 95. Perzentil ausgedrückt, festgelegt worden, mit denen unsere Ergebnisse verglichen werden können. Die Kommission weist ausdrücklich darauf hin, dass die Referenzwerte rein statistisch definierte Werte sind, denen per se keine gesundheitliche Bedeutung zukommt. Im vorliegenden Fall haben wir unsere Ergebnisse mit den Ergebnissen der Altersgruppe der 3-5 Jahre alten Kinder aus dem KUS verglichen.

Darüber hinaus hat die Kommission Human-Biomonitoring für die Summe der zwei sekundären DEHP-Metabolite 5OH-MEHP und 5oxo-MEHP einen Human-Biomonitoring-I-Wert (HBM-I-Wert) abgeleitet. Im Gegensatz zu den vorgenannten Referenzwerten wurde der HBM-Wert auf der Grundlage von toxikologischen und epidemiologischen Untersuchungen abgeleitet, er ist also gesundheitlich begründet. Der HBM-I-Wert ist quasi als Prüf- oder Kontrollwert anzusehen, während der höhere HBM-II-Wert, der für die DEHP-Metabolite nicht abgeleitet wurde, der Konzentration eines Stoffes in einem Körpermedium entspricht, bei dessen Überschreitung nach dem Stand der derzeitigen Bewertung durch die Kommission eine als relevant anzusehende gesundheitliche Beeinträchtigung möglich ist.

In der folgenden Tabelle 12 sind unsere Ergebnisse mit den KUS-Ergebnissen verglichen. Bezogen auf diese Vergleichswerte (95. Perzentil) finden sich in unserer Studie um 51 bis 70 % niedrigere Ausscheidung der DEHP-, DnBP- und DiBP-Metabolite im Urin der Kinder. Für DiNP liegt der Rückgang nur bei 5 %. Lediglich für das MBzP wurde in unserer Studie ein um 9 % höheres 95. Perzentil als im Umwelt-Survey beobachtet.

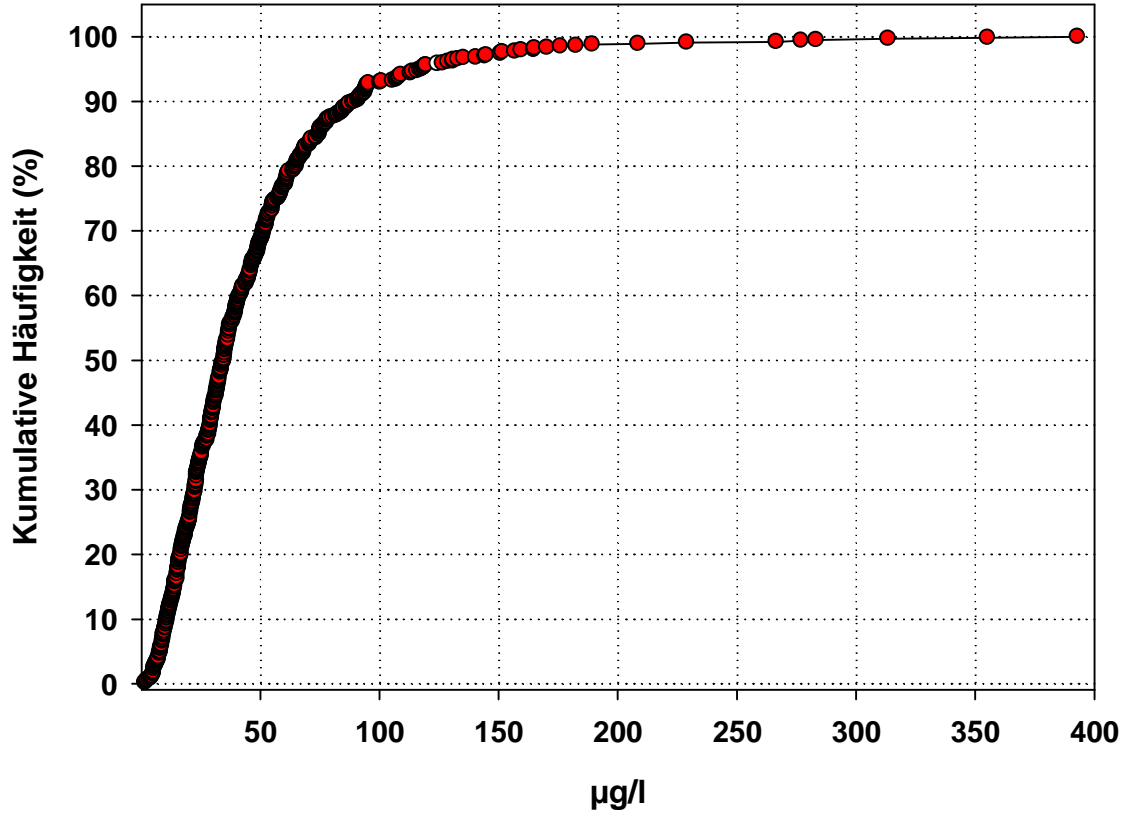
**Tab. 13:** Veränderungen bezüglich des Medians und des 95. Perzentil zwischen dieser Studie und dem Kinder-Umwelt-Survey 2003/06 (Alter 3-5 Jahre)

		<b>MBzP</b>	<b>5OH-MEHP</b>	<b>5oxo-MEHP</b>	<b>7oxo-MiNP</b>	<b>MiBP</b>	<b>MnBP</b>
Diese Studie (µg/l)	Median	11,6	16,5	17,9	4,6	44,7	32,4
	95. Perzentil	80,0	60,0	57,8	29,4	154,9	122,1
Umweltsurvey (µg/l)	Median	19,7	51,7	37,9	6,1	97,8	100
	95. Perzentil	73,2	201	146	31,1	317	364
Veränderung zum Umwelt-Survey (in %)	Median	-41	-68	-53	-24	-54	-68
	95. Perzentil	<b>+9</b>	<b>-70</b>	<b>-60</b>	<b>-5</b>	<b>-51</b>	<b>-67</b>

In der Tabelle 14 sind die Anteile der Einzelproben von Kindern dargestellt, die die Referenzwerte der Kommission Human-Biomonitoring überschreiten. Auch hier wird deutlich, dass außer beim MBzP und 7oxo-MiNP nur wenige Proben diesen Wert überschreiten. Für die Summe der sekundären DEHP Metabolite 5OH-MEHP und 5oxo-MEHP wurde ein HBM-I-Wert von 500 µg/l für Kinder im Alter zwischen 6 und 13 Jahren abgeleitet. Keine der im Rahmen dieser Studie (untersuchte Altersgruppe: 2 bis 6 Jahre) gewonnenen Proben (Maximum: 393 µg/l) überschreitet diesen Prüf- und Kontrollwert. Eine Darstellung der kumulativen Häufigkeitsverteilung für diesen Summenwert findet sich in der Abbildung 38.

**Tab. 14:** Anzahl der Proben mit Messergebnissen oberhalb des Referenzwertes der Kommission Human-Biomonitoring

	<b>MBzP</b>	<b>5OH-MEHP</b>	<b>5oxo-MEHP</b>	<b>7oxo-MiNP</b>	<b>MiBP</b>	<b>MnBP</b>
Anzahl der untersuchten Proben	663	663	663	663	663	663
Anzahl der Proben über dem Referenzwert	35	2	6	33	10	keine
% der Proben über dem Referenzwert	5,3 %	0,3 %	0,9 %	5,0 %	1,5 %	0 %



**Abb. 38:** Kumulative Häufigkeitsverteilung der Messwerte für die Summe der sekundären DEHP Metabolite 5OH-MEHP und 5oxo-MEHP (N: 663)

## 7.2 Berechnete tägliche Zufuhr im Vergleich zum TDI-Wert

Um die tägliche Gesamt-Zufuhr aus den Biomonitoringdaten zu berechnen, wurde auf eine Methode zurückgegriffen, die zuerst von Kohn et al. (2000), David (2000) und Wittassek et al. (2007) auf der Basis eines Zwei-Kompartiment-Modelles vorgeschlagen wurde. Hier wird die tägliche Aufnahme (Z) anhand folgender Formel berechnet:

$$Z = (K_{\text{urin}} * UV_{\text{norm}} / F_{\text{UE}}) \times (MG_{\text{d}} / MG_{\text{m}})$$

wobei  $K_{\text{Urin}}$  die Konzentration des Metaboliten im Urin in  $\mu\text{g/l}$ ,  $UV_{\text{Norm}}$  das täglich ausgeschiedene Urinvolumen von 4 bis 5 Jahre alten Kindern in  $\text{l/kg}$  Körpergewicht und Tag,  $F_{\text{UE}}$  die Fraktion des ausgeschiedenen Metaboliten in Relation zu seiner Ausgangssubstanz und  $MG_{\text{d}}$  und  $MG_{\text{m}}$  das Molekulargewicht des jeweiligen Diesters und seines Metaboliten ist.

Die Ergebnisse dieser Gesamtzufuhr können mit den zurzeit vorliegenden duldbaren Aufnahmemengen verglichen werden, die auf der Basis der aktuellen toxikologischen Literatur von wissenschaftlichen Institutionen abgeleitet worden sind. Diese sogenannten TDI-Werte (tolerable daily intake) beschreiben die Menge einer Substanz, die täglich lebenslang zu sich genommen werden kann, ohne dass nach derzeitigem Kenntnisstand negative gesundheitliche Wirkungen befürchtet werden müssen.

Die europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat für unterschiedliche Phthalate solche TDI-Werte abgeleitet. So wurde im Jahr 2005 für DEHP ein TDI von  $50 \mu\text{g/kg KG}$  festgelegt, der auf einer entwicklungstoxikologischen Studie beruht und mit einem Sicherheitsfaktor von 100 aus einem NOAEL (no observed adverse effect level) von  $5 \text{ mg/kg KG}$  ermittelt wurde. Bei der Exposition trächtiger Ratten bis zum Ende der Laktation mit DnBP fanden sich reproduktionstoxische Effekte mit einem LOAEL von  $2 \text{ mg/kg KG}$ . Unter Benutzung dieses LOAEL und eines Sicherheitsfaktors von 200 wurde für DnBP ein TDI-Wert von  $10 \mu\text{g/kg KG}$  abgeleitet. Für DiBP wird von einer vergleichbaren Toxizität ausgegangen. In Bezug auf DiNP wurde eine Langzeitstudie an Ratten herangezogen, bei der für den Endpunkt Leberveränderungen ein NOAEL von  $15 \text{ mg/kg KG}$  beobachtet wurde. Unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 100 wurde für DiNP darauf hin ein TDI-Wert von  $150 \mu\text{g/kg KG}$  abgeschätzt.

In der Tabelle 15 ist für unsere Gruppe von 663 Kindern die tägliche Zufuhr berechnet worden. Zusätzlich ist in Tabelle 16 die Auslastung des jeweiligen TDI-Wertes unter Betrachtung des Medians und des 95. Perzentils angegeben. Wenn die DEHP-Zufuhr aufgrund der Mediane bzw. der 95. Perzentile berechnet wird, ergibt sich eine Auslastung des TDI-Wertes von 8,5 % bzw. 31 %. Demgegenüber wird für das DnBP, DiBP und DiNP eine Ausschöpfung des TDI von 15 %, 21 % bzw. 2 % (beim Median) und von 58 %, 72 % bzw. 13 % unter Verwendung der 95. Perzentile erreicht.

Von den insgesamt 663 untersuchten Spot-Urinproben (nach dem Kitabesuch) der Kinder überschreiten für DiBP 18 Proben, für DiNP 4 Proben und für DEHP und DNBP jeweils 1 Probe den TDI-Wert. Eine Darstellung der kumulativen Häufigkeiten findet sich in den Abbildungen 39 bis 41.

**Tab. 15:** Phthalatzufuhr ermittelt aus den Gehalten der Metaboliten im Urin in µg/kg KG (n: 663)

Substanz	Mittelwert	Minimum	Maximum	Median	95. Perzentil
DEP	2,77	0,10	414,93	1,15	8,88
DnBP	1,98	0,11	10,30	1,51	5,77
DiBP	3,00	0,10	96,08	2,08	7,23
BBzP	0,98	0,04	15,07	0,56	3,91
DEHP	5,80	0,20	58,09	4,25	15,54
DiNP	6,59	0,13	303,89	2,89	18,72

**Tab. 16:** Ausschöpfung der duldbaren täglichen Zufuhr auf der Basis unserer Zufuhrberechnungen

Substanz	Zufuhr (µg/kg KG)		TDI-Wert (µg/kg KG)	Ausschöpfung des TDI-Wertes in %	
	Median	95. Perzentil		Median	95. Perzentil
DEP <sup>+</sup>	1,15	8,88	500	0,2	1,8
DnBP <sup>*</sup>	1,51	5,77	10	15,1	57,7
DiBP <sup>#</sup>	2,08	7,23	10	20,8	72,3
BBzP <sup>*</sup>	0,56	3,91	500	0,1	0,8
DEHP <sup>*</sup>	4,25	15,54	50	8,5	31,1
DiNP <sup>*</sup>	2,89	18,72	150	1,9	12,5

\*: nach EFSA 2005; +: nach WHO 2003 und COT 2011; #: unter der Annahme eines gleichen TDIs wie für DNBP

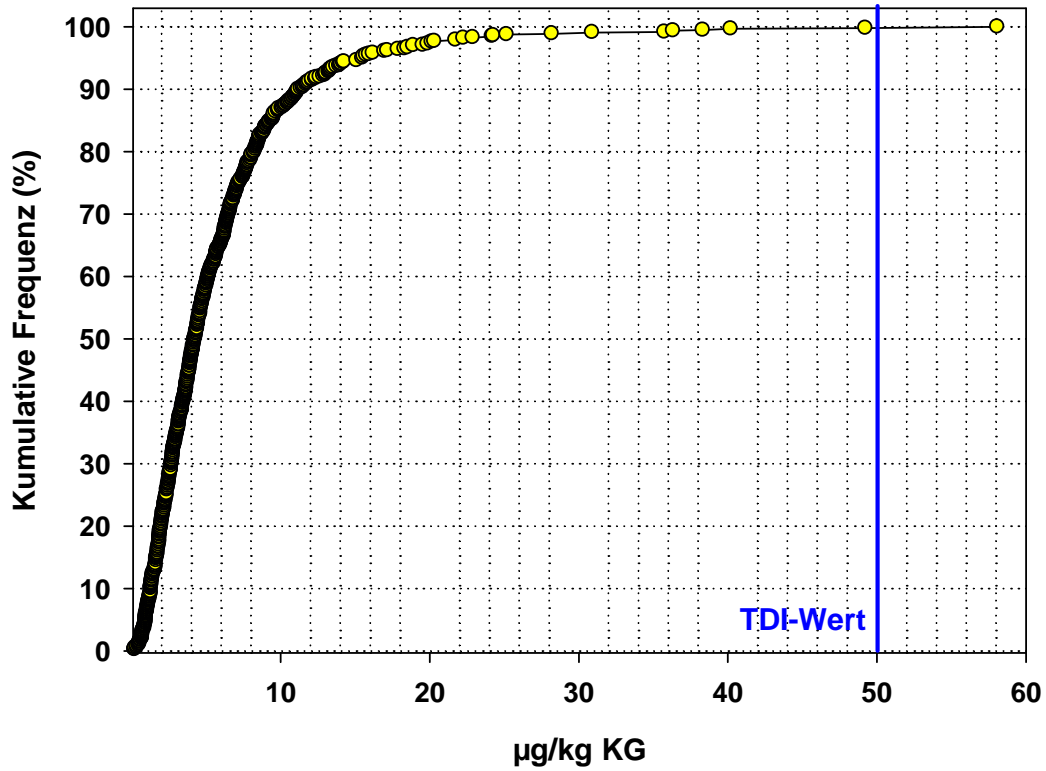


Abb. 39: Kumulative Häufigkeitsverteilung der DEHP-Gesamtaufnahme (auf der Basis der OH-MEHP Ausscheidung)

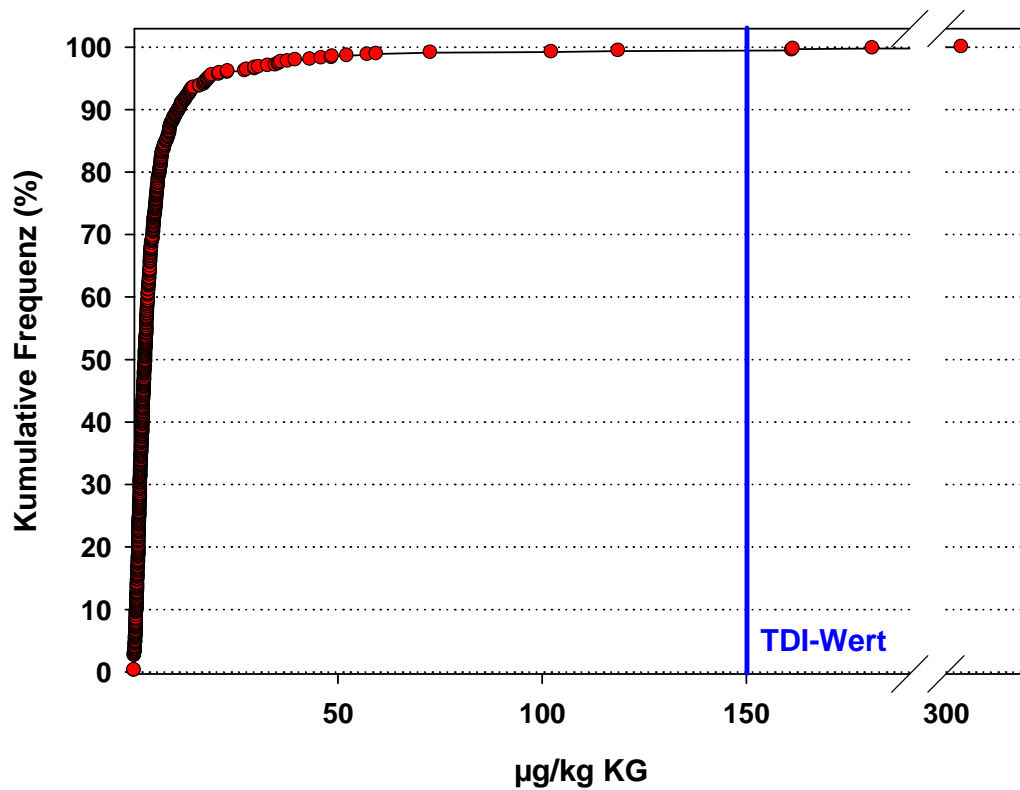


Abb. 40: Kumulative Häufigkeitsverteilung der DiNP-Gesamtaufnahme (auf der Basis der 7-oxo-MiNP Ausscheidung)



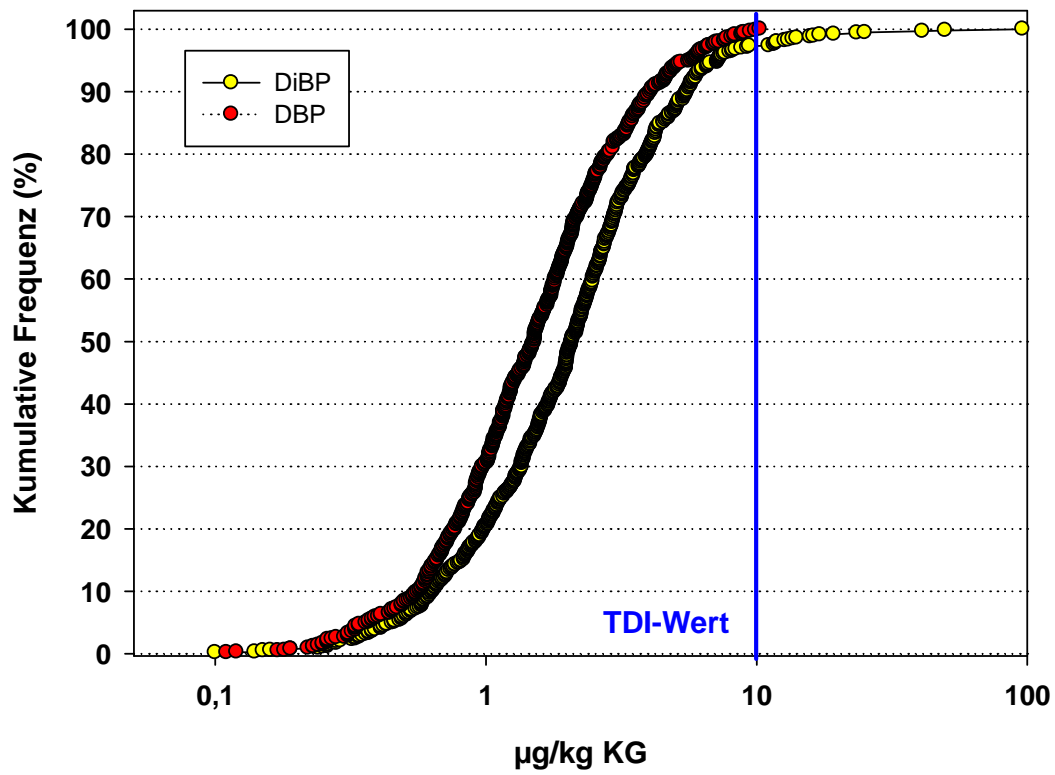


Abb. 41: Kumulative Häufigkeitsverteilung der DnBP- und DiBP-Gesamtaufnahme (auf der Basis der MBP und MiBP Ausscheidung)

### 7.3 Vergleich der Staub-Ergebnisse mit der BUND-Untersuchung

Ab Sommer 2010 bis Mai 2011 hat der Bund für Umwelt- und Naturschutz Deutschland (BUND) eine Untersuchung von 159 Kitas in Deutschland durchgeführt, darunter auch 24 Einrichtungen aus Nordrhein-Westfalen, 10 aus Berlin und 30 aus Bayern. Im Rahmen einer Aktion sollten die Teilnehmer über eine Woche mit einem frischen Staubsaugerbeutel den Staub in den Räumen sammeln, ihn in Aluminiumfolie verpacken und an den BUND schicken.

In der folgenden Tabelle 17 sind die Messergebnisse des BUND, wobei alle Messwerte kleiner Bestimmungsgrenze durch die Hälfte der Bestimmungsgrenze ersetzt wurden, mit unseren Ergebnissen verglichen. Zu berücksichtigen sind insbesondere die Unterschiede bei der Probenahme. Während sowohl die Mediane als auch die 95. Perzentile bei den meisten Phthalaten in beiden Untersuchungen sehr ähnlich liegen, werden in der BUND-Studie mehr höhere DnBP- und DiNP-Konzentrationen im Staub gefunden. In den beiden Abbildungen 42 und 43 sind die DEHP- und DiNP Ergebnisse für beide Studien geordnet nach der Größe dargestellt.

**Tab. 17:** Gehalte der Phthalate in den sedimentierten Staubproben (Staubsaugerproben) in mg/kg

Substanz	N	N>BG	Mittelwert	Min-Max	Median	95. Perzentil
<b>Diese Studie</b>						
DiBP	63	63	39	7-335	20	174
DnBP	63	61	30	2-266	21	95
BBzP	63	49	21	1-348	6	93
DEHP	63	63	1973	99-10086	888	7616
DiNP	63	63	745	29-7091	302	2955
DiDP	63	62	60	5-571	34	170
<b>BUND-Studie</b>						
DiBP	159	157	77	3-2006	31	216
DnBP	159	147	38	3-468	20	145
BBzP	159	93	58	3-1913	5	287
DEHP	159	159	1885	28-13330	888	6570
DiNP	159	157	936	10-10000	340	3961
DiDP	159	116	83	10-1320	36	286

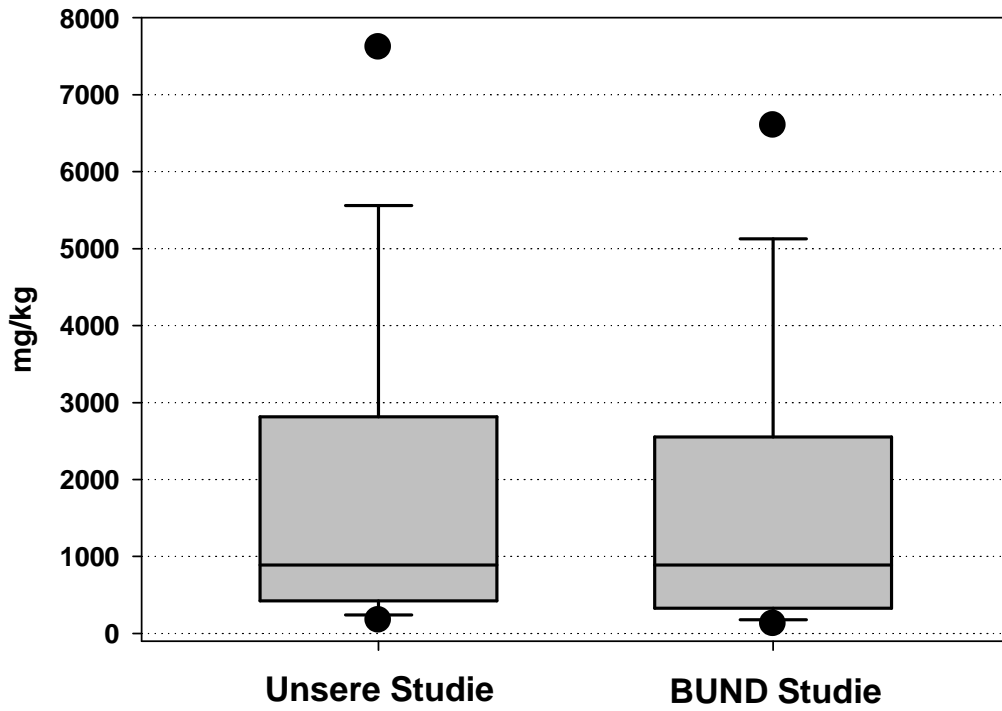


Abb. 42: Verteilung der DEHP-Ergebnisse in Staubproben aus Kitas (5., 10. und 25. Perzentil, Median, 75., 90. und 95. Perzentil)

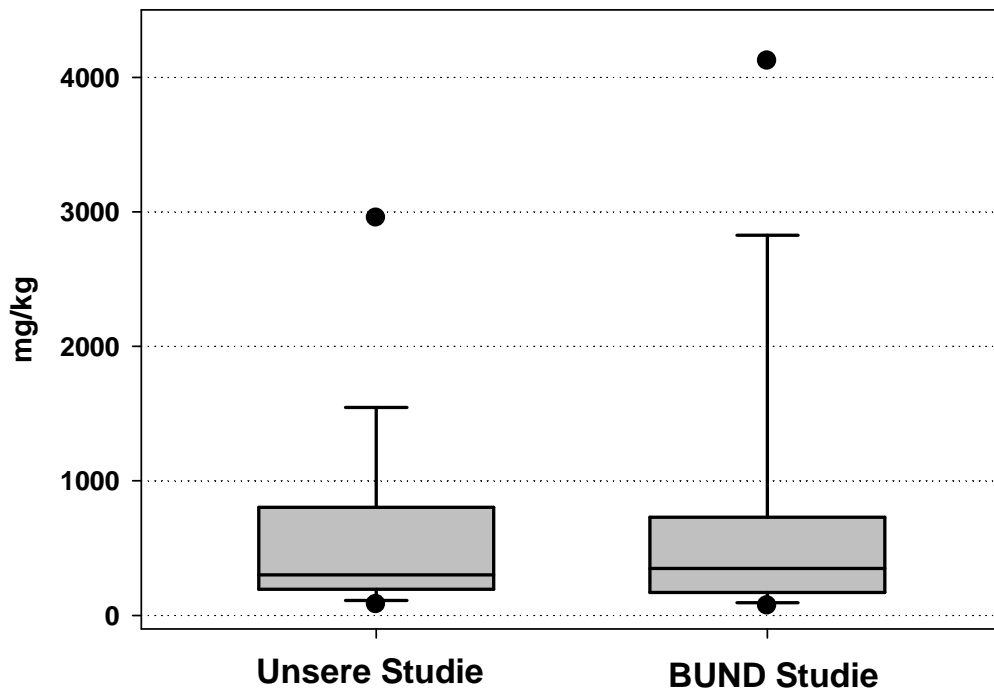


Abb. 43: Verteilung der DiNP-Ergebnisse in Staubproben aus Kitas (5., 10. und 25. Perzentil, Median, 75., 90. und 95. Perzentil)

## 8 Zusammenfassung

### Hintergrund

Aus Voruntersuchungen des BUND von Hausstaub aus Kindertagesstätten wurde geschlossen, dass rechnerisch die aus toxikologischer Sicht duldbare tägliche Aufnahme in Kitas überschritten werden könnte. Vor diesem Hintergrund wurde in den Länder Bayern, Berlin und Nordrhein-Westfalen ein gemeinsames Projekt im Rahmen der Länderuntersuchungsprogramme (LUPE) geplant und durchgeführt.

### Ziel / Feldarbeiten

Zur validen Abschätzung möglicher Risiken sollte die aktuelle Expositionssituation von Kindern in Kindertagesstätten gegenüber Phthalaten, einer gesundheitlich bedenklichen Gruppe von Weichmachern, erhoben und im Vergleich mit den Kenntnissen zu gesundheitlichen Wirkungen beurteilt werden.

In der Zeit vom 28.11.2011 bis zum 3.5.2012 wurden in insgesamt 63 Kindertagesstätten Proben genommen. An einem Kita-Tag wurden dabei die in der Raumluft befindlichen Phthalate auf einem System für die personenbezogene Gas- und E-Staub-(einatembar) Probenahme gesammelt, die Feinstaubgehalte (PM<sub>10</sub> und PM<sub>2,5</sub>) direkt gemessen und verschiedene Raumklimaparameter (Temperatur, relative Feuchte, Kohlendioxid) bestimmt. Außerdem wurde am Ende des Kita-Tages der Bodestaub des Gruppenraumes in dem sich die Kinder aufhielten mit einem speziellen Filteraufsatz abgesaugt. Darüber hinaus wurde bei insgesamt 663 Kindern im Alter von 20-80 Monaten am Abend nach dem Kita-Tag von den Eltern eine Urinprobe der Kinder gesammelt. Um im Hinblick auf die innere Belastung der Kinder die Einflüsse aus dem häuslichen Umfeld deutlich von denen in der Kindertagesstätte abzugrenzen, wurden Eltern von Kindertagesstätten die montags beprobt wurden, gebeten, zusätzlich den Morgenurin ihrer Kinder aufzufangen.

Die Phthalate in den Luft- und Hausstaubproben wurden mittels gaschromatographischer Verfahren (GC/MS) und die Ausscheidungsprodukte der Phthalate (Metabolite) im Urin mittels LC-MS/MS bestimmt.

### Ergebnisse

In den Kindertagesstätten bewegten sich die Tagesmediane der Kohlendioxidgehalte zwischen 670 ppm und 3958 ppm, die optisch ermittelten PM<sub>10</sub>-Gehalte zwischen 48 und 368 µg/m<sup>3</sup> und die PM<sub>2,5</sub>-Konzentrationen zwischen 7 bis 60 µg/m<sup>3</sup>.

### *Raumluftuntersuchungen*

DMP, DEP, DnBP, DiBP und DEHP konnten in 95 % bis 98 %, DiNP in 92 %, DiDP in 38 %, BBzP in 10 % und DcHP in 3 % der Proben oberhalb der Nachweisgrenze gefunden werden. DnPP ließ sich in keiner Probe quantifizieren. Unter Berücksichtigung aller Kitas lagen die medianen Gehalte bei 0,47 µg/m<sup>3</sup> (DiBP), 0,23 µg/m<sup>3</sup> (DnBP), 0,19 µg/m<sup>3</sup> (DEHP), 0,18 µg/m<sup>3</sup> (DEP), 0,10 µg/m<sup>3</sup> (DiNP) und 0,08 µg/m<sup>3</sup> (DMP). Kein signifikanter Unterschied bestand zwischen Einrichtungen mit einem PVC-Fußbodenbelag und Räumen ohne diesen Bodenbelag.

Wenn nur Ergebnisse oberhalb der Bestimmungsgrenze berücksichtigt werden, ergeben sich zwischen den Gehalten in der Raumluft und im Hausstaub statistisch signifikante Korrelationen für das DMP (r: 0,759; p< 0,001), DiDP (r: 0,618; p= 0,001), DEHP (r: 0,590; p< 0,001), DiBP (r: 0,581; p= 0,009) und DnBP (r: 0,536; p< 0,001). Kein Zusammenhang ergab sich für DEP und DiNP. Für alle anderen Phthalate liegen zu wenig quantifizierbare Ergebnisse in der Raumluft vor.

### *Hausstaubuntersuchungen*

DiBP, DEHP und DiNP konnten in 100 %, DiDP in 98 % und DNBP in 97 % aller Hausstaubproben nachgewiesen werden. BBzP konnte nur in 78 % der Proben oberhalb der Nachweisgrenze gefunden werden. Die medianen Gehalte lagen bei 888 mg/kg (DEHP), 302 mg/kg (DiNP), 34 mg/kg (DiDP), 21 mg/kg (DNBP), 20 mg/kg (DiBP) und 6 mg/kg (BBzP). Insbesondere für das DEHP und DiNP wurden Maximalgehalte von 10086 mg/kg bzw. 7091 mg/kg beobachtet. Kein signifikanter Unterschied bestand zwischen Einrichtungen mit einem PVC-Fußbodenbelag und Räumen ohne diesen Bodenbelag.

### *Untersuchung der Urinproben nach dem Aufenthalt in der Kindertagesstätte*

Die Metabolite MnBP, MiBP, 5OH-MEHP, 5oxo-MEHP konnten in 100 %, 7oxo-MiNP in 98 %, MBzP in 82 %, MEP in 67 % und OH-MiDP in 30 % aller Urinproben nachgewiesen werden. Demgegenüber wurden MnOP und MiPP nur in 6 bzw. 2 Proben oberhalb der Nachweisgrenze gefunden, der sekundäre Metabolit (MHPP) des DnPP in keiner Probe. Die höchsten medianen Gehalte ergaben sich für MiBP (44,7 µg/l), MnBP (32,4 µg/l) und die beiden sekundären Metabolite des DEHP mit 16,5 µg/l (5OH-MEHP) und 17,9 µg/l (5oxo-MEHP). Insgesamt zeigen einige Metabolitenkonzentrationen eine erhebliche Schwankungsbreite. Der Fußbodenbelag in den Einrichtungen (PVC, Teppich, Holz) hatte keinen Einfluss auf die Höhe der im Urin ausgeschiedenen Metabolitenkonzentrationen.

### *Urinuntersuchungen vor und nach dem Kindertagesstättenaufenthalt*

Für insgesamt 150 Kinder lagen sowohl Urinproben am Montagmorgen des Untersuchungstages als auch am Abend nach dem Kita-Aufenthalt vor. Die medianen Konzentrationen fast

aller Metabolite in den Morgenurinproben lagen höher als in denen nach dem Kitatag. Für MEP waren die medianen Gehalte um den Faktor 1,7 höher, für MnBP um 1,6, für MiBP um 1,5, für MBzP um 1,5, für 5OH-MEHP um 1,2 und für 5oxo-MEHP um 1,3. Für das 7oxo-MiNP lag der Faktor bei 0,9.

#### *Vergleich der 10 am höchsten und am geringsten belasteten Einrichtungen*

Für die Phthalate DEHP, DiBP, DnBP, BBzP und DiNP wurden jeweils getrennt die zehn im Hausstaub am höchsten belasteten Einrichtungen mit den zehn am geringsten belasteten verglichen. Es ergibt sich für DnBP und BBzP und geringer auch für das DEHP ein statistisch signifikanter Unterschied in der Höhe der Metaboliten-Ausscheidung zwischen diesen beiden Untergruppen mit einer höheren Belastung in der Gruppe der Kinder aus höher belasteten Kitas. Dieser Vergleich legt den Schluss nahe, dass der Aufenthalt in den höher belasteten Kitas (bezogen auf den Hausstaub) mit einer höheren internen Belastung der Kinder im Vergleich zu denen in geringer belasteten Kitas verbunden ist. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass bei den Kindern aus höher belasteten Kitas – wie auch bei den Kindern aus weniger stark belasteten Kitas - schon ihre Morgenurine deutlich höhere Metabolitenkonzentrationen aufweisen als die Urinproben, die nach dem Aufenthalt gewonnen wurden. Vor diesem Hintergrund lässt sich kein kausaler Zusammenhang belegen, dass der Aufenthalt in der Kita mit einer Zusatzbelastung verbunden ist, die einen messbaren und relevanten Beitrag zur bestehenden Grundbelastung aus anderen Quellen liefert.

#### *Vergleich der Urinuntersuchungen mit bestehenden Referenzwerten*

Ein Vergleich unserer Ergebnisse der Belastungen der Abendurine ist mit dem Kinder-Umwelt-Survey (KUS), bei dem es sich um eine repräsentative Querschnittsstichprobe aus den Jahren 2003 bis 2006 von 599 Kindern in Deutschland im Alter von 3 bis 14 Jahren handelt, möglich. Bezogen auf die aus dieser Untersuchung abgeleiteten Vergleichswerte (95. Perzentil) für die Altersgruppe der 3-5 Jahre alten Kinder findet sich in unserer Studie eine um 51 bis 70 % niedrigere Ausscheidung der DEHP-, DnBP- und DiBP-Metabolite im Urin. Für DiNP liegt der Rückgang nur bei 5 %. Lediglich für das MBzP wurde in unserer Studie ein um 9 % höheres 95. Perzentil als im Umwelt-Survey beobachtet.

#### *Vergleich der errechneten täglichen Zufuhr mit duldbaren Aufnahmewerten*

Die tägliche Gesamt-Zufuhr kann aus den Daten des Human-Bionitorings zurückgerechnet und mit den zurzeit vorliegenden duldbaren Aufnahmemengen, sogenannte TDI-Werte (tolerable daily intake), verglichen werden. Der TDI-Wert beschreibt die Menge einer Substanz, die täglich lebenslang zu sich genommen werden kann, ohne dass nach derzeitigem Kenntnisstand negative gesundheitliche Wirkungen befürchtet werden müssen.

Für die Gruppe der 663 Kindern lag die Auslastung des jeweiligen TDI-Wertes unter Betrachtung des Medians und des 95. Perzentils bei 8,5 % bzw. 31 % für DEHP, 15 % bzw. 58 % für DnBP, 21 % bzw. 72 % für DiBP und 2 % bzw. 3 % für DiNP. Von den insgesamt 663 am Ende des Kita-Tages gewonnenen Urinproben der Kinder überschreiten beim DiBP 18 Proben, beim DiNP 4 Proben und beim DEHP und DnBP jeweils 1 Probe den TDI-Wert.

### **Schlussfolgerungen**

In den Kindertagesstätten wurde ein mit der BUND-Studie vergleichbares Belastungsniveau der Phthalate im Hausstaub ermittelt. Im Vergleich zu repräsentativen Voruntersuchungen in Deutschland ergaben sich deutlich niedrigere Gehalte der mit den Abendurinen der Kinder ausgeschiedenen Metaboliten. Lediglich bei DiNP und BBzP blieb die Belastungssituation gleich oder stieg leicht an. Insgesamt wurde bei den 668 untersuchten Kindern nur in wenigen Fällen die duldbare täglich Aufnahmemenge überschritten.

Ein Vergleich der Metabolitenkonzentrationen in den Morgenurinproben und den nach dem Aufenthalt in der Kindertagesstätte erhobenen Befunden ergibt keinen Hinweis, dass die Hausstaubbelastung in der Einrichtung eine wesentliche Zusatzbelastung darstellt. Die vorgelegte Untersuchung bestätigt Einschätzungen, dass sich die Ergebnisse von Hausstaubuntersuchungen nicht unmittelbar zur Abschätzung der Aufnahme von Schadstoffen und damit von gesundheitlichen Risiken eignen. Vor diesem Hintergrund wären Untersuchungen erforderlich, die einerseits die Menge der täglichen Staubaufnahme besser abschätzen und andererseits die Resorptionsverfügbarkeit nach oraler Aufnahme prüfen.

## 9 Referenzen

- Ad-hoc-AG (2008) Gesundheitliche Bewertung von Kohlendioxid in der Innenraumluft. Bundesgesundheitsbl Gesundheitsforsch Gesundheitsschutz 51, 1358-1369.
- Becker K, Seiwert M, Angerer J, Heger W, Koch HM, Nagorka R, Roßkamp E, Schlüter C, Seifert B, Ullrich D (2004) DEHP metabolites in urine of children and DEHP in house dust. Int J Hyg Environ Health 207, 409-417.
- BUND (Bund für Umwelt und Naturschutz in Deutschland) Viele Kitas stark mit Weichmachern belastet - BUND fordert Verbot der Schadstoffe im Umfeld von Kindern. 31. Mai 2011.
- 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.
- Colon I, Caro D, Bourdony CJ, Rosario O (2000) Identification of phthalate esters in the serum of young Puerto Rican girls with premature breast development. Environ Health Perspect 108, 895–900.
- Corbellis L, Latini G, DeFelice C, Razzi S, Paris I, Ruggieri F, Mazzeo P, Petraglia F (2003) High plasma concentrations of di-(2-ethylhexyl)-phthalate in women with endometriosis. Hum Reprod 18, 1512–1515.
- COT (Committee on Toxicity of Chemicals in Food) (2011) Consumer products and the environment. Third draft COT statement on dietary exposure to phthalates- data from the total diet study (TDS). TOX/2011/12.
- Dalgaard M, Nellesmann C, Lam HR, Sørensen IK, Ladefoged O (2001) The acute effects of mono(2-ethylhexyl)phthalate (MEHP) on testes of prepubertal Wistar rats. Toxicol Lett 122, 69-79.
- David RM (2000) Exposure to phthalate esters. Environ Health Perspect 108, A440.
- Duty SM, Silva MJ, Barr DB, Brock JW, Ryan L, Chen Z, Herrick RF, Christiani DC, Hauser R (2003) Phthalate exposure and human semen parameters. Epidemiology 14, 269–277.
- EFSA (European Food Safety Authority) (2005) Statement of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Material in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission on the possibility of allocating a group-TDI for butylbenzylphthalate (BBZP), di-butylphthalate (DNBP), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and di-isodecylphthalate (DIDP). Minute expressed on 28 June 2005.



- Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhart H, Oddoy A, Rüden H (2004) 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, Gruber L, Schlummer M, Wolz G, Boehmer S, Angerer J, Mayer R, Liebl B, Bolte G (2007) Intake of phthalates and di(2-ethylhexyl)adipate: Results of the Integrated Exposure Assessment Survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data. *Environ Int* 33,1012-1020.
- Fromme H, Körner W, Gruber L, Heitmann D, Schlummer M, Völkel W, Bolte G (2010) Exposition der Bevölkerung gegenüber Phthalaten – Ergebnisse der INES-Studie. *Gefahrst-Reinh Luft* 70, 77-82
- Fromme H, Raab U, Fürst P, Vieht B, Völkel W, Albrecht M, Schwegler U (2011a) Vorkommen und gesundheitliche Bedeutung von persistenten organischen Substanzen (PCDD/F, dl-PCB, PBDE, PFC) und Phthalaten in der Muttermilch. *Das Gesundheitswesen* 73, e27-e43.
- Fromme H, Gruber L, Seckin E, Raab U, Zimmermann S, Kiranoglu M, Schlummer M, Schwegler U, Smolic S, Völkel W (2011b) Phthalates and their metabolites in breast milk – results from the Bavarian Monitoring of Breast Milk (BAMBI). *Environ Int* 37, 715-722.
- Fromme H, Gruber L, Schuster R, Schlummer M, Kiranoglu M, Bolte G, Völkel W (2012) Phthalate intake by infants based on the results of a duplicate diet study and biomonitoring data (INES 2). *Food Chem Toxicol* (submitted).
- Hauser R, Calafat AM (2005) Phthalates and human health. *Occup Environ Med* 62, 806–818.
- Jaakkola JJ, Knight TL (2008) The Role of Exposure to Phthalates from Polyvinyl Chloride Products in the Development of Asthma and Allergies: A Systematic Review and Meta-analysis. *Environ Health Perspect* 116:845-853. doi: dx.doi.org/10.1289/ehp.10846
- Jones HB, Garside DA, Liu R, Roberts JC (1993) The influence of phthalate esters on Leydig cell structure and function in vitro and in vivo. *Exp Mol Pathol* 58, 179-193.
- Just AC, Whyatt RM, Perzanowski MS, Calafat AM, Perera FP, Goldstein IF, Chen Q, Rundle AG, Miller RL (2012) Prenatal Exposure to Butylbenzyl Phthalate and Early Eczema in an Urban Cohort. *Environ Health Perspect* doi:10.1289/ehp.1104544.
- Kamrin MA (2009) Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review. *J Toxicol Environ Health, Part B* 12, 157-174.
- Kersten W, Reich T (2003) Schwer flüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben. *Gefahrstoffe-Reinh.Luft* 63, 85-91.

- Kessler W, Numtip W, Grote K, Csanády GA, Chahoud I, Filser JG. (2004) Blood burden of di(2-ethylhexyl) phthalate and its primary metabolite mono(2-ethylhexyl) phthalate in pregnant and nonpregnant rats and marmosets. *Toxicol Appl Pharmacol* 195:142–153.
- Kessler W, Numtip W, Völkel W, Seckin E, Csanády GA, Pütz C, Klein D, Fromme H, Filser JG (2012) Kinetics of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and mono(2-ethylhexyl) phthalate in blood and of DEHP metabolites in urine of male volunteers after single ingestion of ring-deuterated DEHP. *Toxicol Appl Pharmacol* 264, 284–291.
- Kohn MC, Parham F, Masten SA, Portier CJ, Shelby MD (2000) Human exposure estimates for phthalates. *Environ Health Perspect* 108, A440-A442.
- Latini G, De Felice C, Presta G, Del Vecchio A, Paris I, Ruggirei F, Mazzeo P (2003) In utero exposure to di-(2-ethylhexyl)phthalate and duration of human pregnancy. *Environ Health Perspect* 111, 1783–1785.
- Li LH, Jester WF Jr, Laslett AL, Orth JM (2000) A single dose of Di-(2-ethylhexyl) phthalate in neonatal rats alters gonocytes, reduces sertoli cell proliferation, and decreases cyclin D2 expression. *Toxicol Appl Pharmacol* 166, 222-229.
- Lyche JL, Gutleb AC, Bergman A, Eriksen GS, Tinka A, Murk J, Ropstad E, Saunders M, Skaare JU (2009) Reproductive and developmental toxicity of phthalates. *J Toxicol Environ Health, Part B* 12, 225–249.
- Nagorka R, Scheller C, Ullrich D (2005) Weichmacher im Hausstaub. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft* 65, 99-105.
- Régnier J, Bowden C, Lhuguenot J (2004) Effects on rat embryonic development in vitro of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and its metabolites. *The Toxicologist* 78: 38.
- Richburg JH, Boekelheide K (1996) Mono-(2-ethylhexyl) phthalate rapidly alters both Sertoli cell vimentin filaments and germ cell apoptosis in young rat testes. *Toxicol Appl Pharmacol* 137, 42-50.
- Sjöberg P, Bondesson U, Gray TJ, Plöen L (1986) Effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate and five of its metabolites on rat testis in vivo and in in vitro. *Acta Pharmacol Toxicol (Copenh)* 58, 225–233.
- Stroheker T, Cabaton N, Nourdin G, Régnier JF, Lhuguenot JC, Chagnon MC (2005) Evaluation of anti-androgenic activity of di-(2-ethylhexyl)phthalate. *Toxicology* 208, 115–121.
- Svechnikov K, Irina Svechnikova I, Söder O (2008) Inhibitory effects of mono-ethylhexyl phthalate on steroidogenesis in immature and adult rat Leydig cells in vitro. *Reprod Toxicol* 25, 485-490.
- Teirlynck O, Kaufman JM, Bogaert MG, Roels H (1988) Testicular toxicity induced by single dosing of di- and mono-(2-ethylhexyl) phthalate in the rat. *Toxicol Lett* 40, 85-91.

U.S. EPA (2008) Child-Specific Exposure Factors Handbook (Final Report) 2008. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-06/096F.

Wittassek M, Heger W, Koch HM, Becker K, Angerer J, Kolossa-Gehring M (2007) Daily intake of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) by German children – a comparison of two estimation models based on urinary DEHP metabolite levels. *Int J Hyg Environ Health* 210, 35–42.

WHO (World Health Organization) (2003) Diethyl Phthalate. Concise International Chemical Assessment Document 52; Geneva. Available at:  
<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad52.pdf>