



**Umweltmedizinische Hintergrundinformationen zu
Polybromierten Diphenylethern (PBDE)**

Erstellt vom

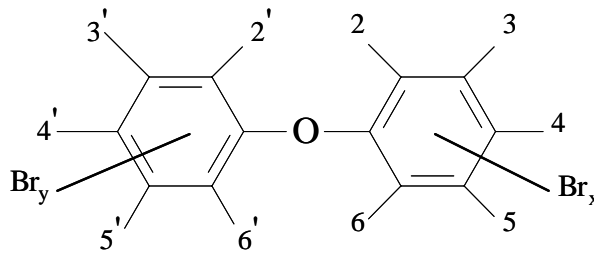
Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit,
Sachgebiet Umweltmedizin
Veterinärstr. 2; D-85764 Oberschleißheim

in Zusammenarbeit mit dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz

Stand Dezember 2004

Einführung und Problemstellung

Polybromierte Diphenylether (PBDE) werden technisch durch die Bromierung des Diphenylethers hergestellt. Theoretisch können somit 209 Einzelverbindungen (Kongeneren) gebildet werden, die in 10 Homologengruppen (Mono- bis Decabromodiphenylether) eingeteilt werden. Die allgemeine Strukturformel lautet:



Die PBDE sind wegen des Fehlens reaktiver funktioneller Gruppen hydrophob und aufgrund ihrer hohen Molekülmassen durch niedrige Dampfdrücke gekennzeichnet. Sie sind lipophil und ihre Wasserlöslichkeit ist insbesondere bei den höher bromierten Verbindungen gering [Darnerud et al. 2001, McDonald 2002].

Die kommerziellen PBDE bestehen hauptsächlich aus drei technischen Mischungen, Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether. Die wichtigsten Mischungen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Herstellungsbedingt setzen sich die verwendeten PBDE aus nur wenigen Kongeneren zusammen. Br₄DE besteht hauptsächlich aus 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether (PBDE-47), Br₅DE aus den zwei Komponenten 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether (PBDE-99, ca. 90 %) und 2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether (PBDE-100, ca. 10 %). Br₆DE setzt sich aus PBDE-153 und PBDE-154 (auch zusätzlich ausschreiben wie oben?) zusammen. Die Br₇DE werden von einem Kongener vertreten, die Br₈DE bestehen aus drei, die Br₉DE aus einem Isomer. Die detaillierten prozentualen Zusammensetzungen der technischen Mischungen sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst. Der jährliche Verbrauch in Europa beläuft sich auf 210 t für PeBDE, 450 t für OcBDE und 7.500 t DeBDE [Kuch et al. 2001].

Tab. 1: Liste der wichtigsten Kongenerengruppen

Kongenerengruppe	Akronym	CAS Nr.	Anzahl der einzelnen Isomere
Tetrabromdiphenylether	TeBDE	40088-47-9	42
Pentabromdiphenylether	PeBDE	32534-81-9	46
Hexabromdiphenylether	HxBDE	36483-60-0	42
Heptabromdiphenylether	HeBDE	68928-80-3	24
Octabromdiphenylether	OcBDE	32536-52-0	12
Nonabromdiphenylether	NoBDE	63936-56-1	3
Decabromdiphenylether	DeBDE	1163-19-5	1

Tab. 2: Prozentuale Zusammensetzung der technischen Mischungen (zitiert nach *Kuch et al. 2001*)

	Br₃DE	Br₄DE	Br₅DE	Br₆BE	Br₇DE	Br₈DE	Br₉DE	Br₁₀DE
	in %	in %	in %	in %	in %	in %	in %	in %
PeBDE	0-1	24-38	50-62	4-8	-	-	-	-
OcBDE	-	-	-	-	10-12	43-44	31-35	0-1
DeBDE	-	-	-	-	-	-	0,3-3	97-98

PBDE werden seit ca. 30 Jahren als Flammschutzmittel in Kunststoffen (z.B. Polystyrol), in Textilien, in elektronischen Geräten wie z.B. Fernsehgeräten, Computern und Baumaterialien eingesetzt. Die jährliche Produktion bzw. der Verbrauch wird in Europa insgesamt auf 8.000 bis 10.000 Tonnen geschätzt [CSTEE 1999a und 1999b, Darnerud et al. 2001, McDonald 2002]. Die PBDE gehören zur Gruppe der sogenannten additiven Flammschutzmittel. Sie werden den Polymeren wie Schaumstoffen oder Textilien (z.B. Teppichen und Polstermöbeln) in Konzentrationen von 5 - 30% zugemischt. Da sie nicht chemisch gebunden werden, können sie außer bei der Produktion und Verarbeitung durch Auslaugung, Verdunstung oder Abrieb diffus in die Umwelt eingetragen werden. So wurden PBDE und ihre Abbauprodukte in zahlreichen Umweltkompartimenten wie Sedimenten, Klärschlämmen, Fließ- und Abwässern, Meeressäugtieren, Fischen, Vogeleiern

nachgewiesen [CSTEE 1999a und 1999b, Darnerud et al. 2001, Kuch et al. 2001, McDonald 2002, Rice et al. 2002, Christensen et al. 2002, Zennegg et al. 2003].

Toxikologie

Die vorliegenden strukturellen und toxikologischen Daten belegen eine Ähnlichkeit zu den Polychlorierten Biphenylen (PCB). In vitro-Untersuchungen ergaben Hinweise auf eine östrogene Wirkungen der Di- bis HeBDE [Legler & Brouwer 2003]. Für den Decabromodiphenylether ergab sich im Tierversuch der Verdacht auf eine krebserzeugende Wirkung. So wurden bei Mäusen in einer 2-Jahresstudie Adenome und Karzinome in Leber und Pankreas festgestellt [Danerud et al. 2001, McDonald 2002]. Wichtige Endpunkte für toxische Wirkungen sind das Nervensystem, das Immunsystem, die Schilddrüse sowie die sich entwickelnden Reproduktionsorgane [Kuriyama & Chahoud 2003]. Insofern müssen insbesondere Embryonen und der sich entwickelnde Säugling sowie ggf. Schwangere als Risikogruppen angesehen werden. In einer ersten Einschätzung kommt das kanadische Gesundheitsministerium zu dem Ergebnis, dass aus Tierversuchen ein Schwellenwert für neurotoxische Wirkungen von 0,8 mg Penta-BDE/kg Körpergewicht pro Tag bzw. für lebertoxische Wirkung von 0,4 mg PBDE/kg Körpergewicht pro Tag abgeleitet werden kann [HC 2004].

Eine wissenschaftlich fundierte Einschätzung der Risiken für den Menschen, vor allem für den in der Umwelt vorkommenden niedrigen Dosisbereich, ist auf Grund der unzureichenden Datenbasis derzeit nicht möglich.

Innenraumbelastung

Die folgende Tabelle 3 wurde von Sharp & Lunder [2004] publiziert und gibt einen ersten Überblick über Untersuchungsergebnisse im Hausstaub. Aus der Zusammenstellung wird ersichtlich, dass bisher nur begrenzt Daten aus wenigen Gebäuden vorliegen, die aber z.T. ungewöhnliche hohe Konzentrationen erwarten lassen. Der Hausstaub wurde auf die Kongenere PBDE-15, PBDE-28, PBDE-33, PBDE-47, PBDE-66, PBDE-85, PBDE-99, PBDE-100, PBDE-138, PBDE-153, PBDE-154, PBDE-183, PBDE-209 untersucht. Dabei wurden 90% der ermittelten Gesamtkonzentration durch PBDE-47, PBDE-99 und PBDE-209 verursacht (24%

PBDE-47, 24% PBDE-99, 42% PBDE-209) [Sharp & Lunder 2004]. Das Umweltbundesamt hat vor kurzem PBDE im Staub von 39 Haushalten untersucht. In 35 Fällen war PBDE 209 das dominierende Kongener mit Gehalten von 19 – 19.100 µg/kg und einem Median von 980 µg/kg [Knoth et al. 2003].

Tab. 3: PBDE-Gehalte im Hausstaub von Wohngebäuden (Werte in µg/kg)

Land	Probenzahl	Gesamt-PBDE (durchschnittlich)	Gesamt-PBDE (Bereich)
Großbritannien	10	10.000	4,254-20.505
Deutschland	25	1807	145-27.008
USA	10	4629	614-16.366
Norwegen	2	267	129-405
Niederlande*	3	405	311-546

*: Bürogebäude

Humanbiomonitoring

Auch in menschlichen Geweben und Körperflüssigkeiten wurden von verschiedenen Untersuchungsgruppen PBDE festgestellt [Krüger 1988, Meironete et al. 1999, Sjödin et al. 2000, Sjödin et al. 2001, Thomson et al. 2001, Ohta et al. 2002, Jakobsson et al. 2002]. Ein Vergleich der verschiedenen Arbeiten untereinander ist schwierig, da in den einzelnen Studien unterschiedliche technische Kongeneren-Gemische berücksichtigt wurden und so die Gesamtsumme der PBDE nicht einheitlich gebildet wurde.

Besonders auffällig war die Zunahme der Konzentrationen in Muttermilch in Schweden von 0,07 ng Gesamt-PBDE im Jahr 1972 auf 4,02 ng/g im Jahr 1997. Das PBDE-47 stellte in diesem Fall den größten Anteil (60 - 70%) an der Gesamtmenge PBDE dar. Auch die Anzahl der nachweisbaren Kongenere nahm in dieser Zeit zu. So konnten 1972 nur zwei Kongenere (PBDE-47, PBDE-153) bestimmt werden, während 1996/1997 alle 8 untersuchten Kongenere (PBDE-28, PBDE-47, PBDE-66, PBDE-100, PBDE-99, PBDE-85, PBDE-153, PBDE-154) auch quantifiziert werden konnten.

Aufnahme durch den Menschen

Auch bei Einschätzung der Exposition des Menschen und der daraus resultierenden Belastung ergeben sich erhebliche Wissensdefizite. So stand bisher wesentlich der Lebensmittelpfad im Mittelpunkt von Untersuchungen, die die Kontamination von Nahrungsmitteln in den letzten Jahren verstärkt ermittelten. Die Datenlage zur Abschätzung der täglichen Aufnahme von PBDE ist jedoch immer noch äußerst begrenzt [McDonald 2002, Bocio et al. 2003]. Vor diesem Hintergrund wurde deshalb versucht, die Aufnahme des Menschen rechnerisch über probabilistische Modelle abzuschätzen [CSTEE 1999a und 1999b, Wenning 2002]. Die kanadische Gesundheitsbehörde schätzt, unter Berücksichtigung der maximalen Kontamination in verschiedenen Lebensmittel, eine altersabhängige tägliche PBDE-Aufnahme für Personen ≥ 60 Jahren von $0,17 \mu\text{g}/\text{kg}$ Körpergewicht (entspricht $12 \mu\text{g}/\text{Person}$) und von bis zu $0,58 \mu\text{g}/\text{kg}$ Körpergewicht bei 0,5 bis 4 Jahre alten Kindern (entspricht $9 \mu\text{g}/\text{Kind}$) ab [HC 2004].

In den Jahren 2001 bis 2003 wurden sechs Studien durchgeführt, in denen Angaben zur täglichen Aufnahme gemacht wurden, wobei nur eine als Duplikatuntersuchung angelegt war. Danach beläuft sich die geschätzte tägliche Aufnahme auf durchschnittlich ca. 41 bis 97 ng PBDE pro Person [Harrad et al. 2004]. Den mengenmäßig größten Beitrag zur Gesamtbelastung leisteten dabei erwartungsgemäß Öle, Fette und fettreiche Lebensmittel tierischer Herkunft, wie z.B. Fische, Fleisch und Wurstwaren [Bocio et al. 2003].

Das kanadische Gesundheitsministerium schätzt vorläufig (basierend auf eigenen Untersuchungen in 72 Haushalten in Ottawa), dass über die Innenraumluft pro Tag von Kindern (0,5 bis 4 Jahren) $0,94 \text{ ng PBDE}/\text{kg KG}$ bzw. von Erwachsenen (20 bis 59 Jahre) $0,36 \text{ ng PBDE}/\text{kg KG}$ aufgenommen werden.

Literaturzusammenstellung

Bocio, A., Llobet, J.M., Domingo, J.L., Corbella, J., Teixidó, A. (2003).

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in foodstuffs. Human exposure through the diet. J. Agric. Food Chem. 51, 3191-3195.

- Christensen, J.H., Glasius, M., Pécseli, M., Platz, J.; Pritzl, G. (2002). Polybrominated dipheylethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland. *Chemosphere* 47, 631-638.
- CSTEE (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment) (1999a). Risk assessment of BIS(Pentabromophenyl)Ether, (Decabromodiphenylether), CSTEE/99/14 final draft. Brussels.
- CSTEE (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment) (1999b). Risk assessment of Diphenylether, Octabromo Derivate (Octabromodiphenly Ether), CSTEE/99/12, final draft. Brussels.
- Darnerud, P.O., Eriksen, G.S., Jóhannesson, T., Larsen, P.B., Viluksela, M. (2001). Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurence, Dietary Exposure and Toxicology. *Environ. Health Perspect.* 109, Suppl. 1, 49-67.
- HC (Health Canada) (2004). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Screening assessment report. Ottawa, Canada.
- Jakobsson, K., Thuresson, K., Rylander, L., Sjödin, A., Hagmar, L., Bergman, Å. (2002). Exposure to polybrominated diphenyl ethers and tetrabispheol A among computer technicians. *Chemosphere* 46, 709-716.
- Knoth, W., Mann, W., Meyer, R., Nebhuth, J. (2003). Brominated diphenylether in indoor dust. *Organohalogen Compounds* 61, 207-210.
- Krüger, C. (1988). Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenylethers - detection and quantification in selected foods. Dissertation. Universität Münster.
- Kuch, B., Körner, W. Hagenmaier, (2001). Monitoring von Bromierten Flammenschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Baden-Württemberg. Abschlussbericht FZKA-BWPLUS, Förderkennzeichen BWB 99011.
- Kuriyama, S., Chahoud I. (2003). Maternal exposure to low dose 2,2',4,4',5-pentabromodiphenylether (PBDE 99) impairs male reproductive performance in adult rat offspring. *Organohalogen Compounds* 61, 92-95.
- Legler, J., Brouwer, A. (2003). Are brominated flame retardants endocrine disruptors? *Environment International* 29, 879-885.
- McDonald, Th. (2002). A perspective on the potential health risks of PBDEs. *Chemosphere* 46, 745-755.
- Meironyte, D., Noren, K., Bergman, A. (1999). Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Swedish human milk. A time-related trend-study, 1972-1997. *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, 58, 329-41.
- Meironyte, D., Guvenius, D., Bergman, Å., Norén, K. (2001). Polybrominated dipheyl ethers in Swedish human liver and adipose tissue. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40, 564-570.
- Ohta, S.; Daisuke, I., Nishimura, H., Nakao, T., Aozasa, O., Shimidzu, Y., Ochiai, F., Kida, T., Nishia, M., Miyata, H. (2002). Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables, and meats and levels in human milk of nursing women in Japan. *Chemosphere* 46, 689-696.
- Rice, C.P., Chernyak, S.M., Begnoche, L., Qunital, R., Hickley, J. (2002). Comparisons of PBDE composition and concentration in fish collected from Detroit River, MI and Des Plaines River, IL. *Chemosphere* 49, 731-737.
- Sharp, R., Lunder, S. (2004). In the Dust. Toxic fire retardants in American homes. Project of the Environmental Working Group. Washington, DC. (unter www.ewg.org).

- Sjödin, A., Donald, G., Patterson, J.R., Berman, Å. (2001). Brominated flame retardants in serum from U.S. blood donors. *Environ.Sci.Technol.* 35, 3830-3833.
- Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Björk, J., Berman, Å. (2000). Influence of the consumption of fatty baltic fish on plasma levels of halogenated environmental contaminants in Latvian and Swedish men. *Environ. Health Perspect.* 108, 1035-1041.
- Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E., Berman, Å. (1999). Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environ. Health Perspect.* 107, 643-648.
- Thomson, C., Lundanes, E., Becher, G. (2001). Brominated flame retardants in plasma samples from three different occupational groups in Norway. *J. Environ. Monit.* 3, 366-370.
- Wenning, R.J. (2002). Uncertainties and data needs in risk assessment of three commercial polybrominated diphenyl ethers: probabilistic exposure analysis and comparison with European Commission results. *Chemosphere* 46, 779-796.
- Zennegg, M., Kohler, M., Gerecke, A.C., Schmid, P. (2003). Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere* 51, 545-553.