

Forschungsberichtsblatt

zum Projekt BWB 21019 im Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS):

POLYBROMIERTE DIPHENYLETHER UND TETRABROMBISPHENOL A: UNTERSUCHUNGEN ZUM ABBAU UND METABOLISMUS, BESTIMMUNG IN NAHRUNGSMITTELN

B. Kuch, C. Schneider, S. Rupp, R.v.d. Recke, K. Bopp, J.W. Metzger, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
S. Strack, Institut für Toxikologie und Genetik, Karlsruhe

Polybromierte Diphenylether (PBDE) und Tetrabrombisphenol A (TBBPA) sind Flammschutzmittel, die in Kunststoffen, Gummi, Farben und anderen Materialien eingesetzt werden. Aufgrund ihrer Persistenz und ihrer Neigung zur Bioakkumulation sind insbesondere die PBDE in der Umwelt präsent und wurden bei Tier und Mensch nachgewiesen (z.B. in Muttermilch). Im wesentlichen wurden und werden bei den PBDE drei technische Mischungen eingesetzt, die sich in ihrem Bromierungsgrad unterscheiden. Die kommerzielle Pentabromdiphenylethermischung setzt sich im Wesentlichen aus drei Kongeneren zusammen: 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether (BDE-47), 2,2',4,4',5- und 2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether (BDE-99 und BDE-100). Diese Mischung und die höher bromierte Octabromdiphenylethermischung sind in ihrer Anwendung sehr stark rückläufig, während die perbromierte Decabromdiphenylethermischung, die zu über 97 % aus Decabromdiphenylether besteht, in steigendem Ausmaß eingesetzt wird.

Von besonderem Interesse ist, dass trotz der rückläufigen Anwendung der niederbromierten kommerziellen Mischung – von Seiten großer Bereiche der europäischen Industrie besteht seit längerer Zeit ein freiwilliger Anwendungsverzicht und die Anwendung der Pentabromdiphenylethermischung soll ab 2005 in Europa verboten werden – zumindest in einigen Regionen die Konzentrationen der niederbromierten PBDE in der Umwelt sogar noch ansteigen und die Verhältnisse der Kongenere eine weitgehende Übereinstimmung mit dieser technischen Mischung aufweisen.

Diese Tatsache wird kontrovers diskutiert. Die Bestimmung von polybromierten Diphenylethern in altersbestimmten Sedimentenkernen, aber auch von verschiedenen Hydroxymetaboliten in marinen Organismen wird von einigen Forschungsgruppen sogar als Hinweis dafür genommen, dass die Substanzen natürlich gebildet werden. Für andere Autoren ist das weitverbreitete Vorkommen ein Beleg für die Persistenz und das ausgeprägte Transportverhalten der Substanzen, dass sie wie die PCB als ubiquitäre Umweltkontaminanten identifiziert.

Ziele dieses Forschungsprojektes waren die Untersuchung des Abbaupotentials dieser Verbindungen, die Identifikation und der Nachweis von Verbindungen aus dem photolytischen, chemischen und biologischen Abbau der Substanzen, die Bestimmung von PBDE, TBBPA und ihrer möglichen Abbauprodukte in Nahrungsmitteln und die Untersuchung der Substanzen mit *in-vitro*-Testsystemen für eine Risikobeurteilung.

Bei den PBDE handelt es sich um additive Flammschutzmittel. D.h., sie werden ähnlich wie Weichmacher oder ehemals die PCB verschiedenen Produkten während der Produktion oder Verarbeitung zugesetzt und können über die gesamte Lebensdauer des Produktes durch Verdunstung, Ausbluten oder Auslaugung in die Umwelt gelangen. Tetrabrombisphenol A ist das derzeit weltweit am häufigsten eingesetzte Flammschutzmittel. Im Unterschied zu den PBDE ist TBBPA ein reaktives Flammschutzmittel, d.h. es geht eine echte chemische Bindung mit dem flammzuschützenden Material ein bzw. stellt selbst ein Polymerkomponente dar. Dementsprechend sollte die Verbindung nur während der Produktion und Verarbeitung in die Umwelt gelangen können.

Kurzzusammenfassung der Ergebnisse

Das Monitoring nach polybromierten Flammschutzmitteln in verschiedenen Nahrungsmitteln (Eiern, Fleisch, Milchprodukten usw.) zeigte auf, dass die polybromierten Diphenylether ähnlich wie Weichmacher oder polychlorierte Biphenyle als ubiquitäre Umweltkontaminanten aufzufassen sind. In nahezu jeder Art von Lebensmitteln sind diese Verbindungen nachweisbar; die Konzentrationen sind in den meisten Fällen bei weitem niedriger als die der verwandten PCB. Teilweise auftretende Spitzenkonzentrationen an polybromierten Diphenylethern, die den ppm-Bereich erreichen können, werden mit großer Wahrscheinlichkeit durch Sekundär- und Querkontaminationen – auch von per se nicht flammgeschützten Materialien wie Verpackungen usw. – verursacht.

Untersuchungen, die an Rotaugen aus zwei Teichen des Lehr- und Forschungslärwerks Stuttgart-Büsnau durchgeführt wurden, zeigten, dass die Exemplare aus einem mit gereinigtem Abwasser der Kläranlage beschickten Teich höher mit PBDE belastet waren als die Tiere aus einem mit Bachwasser beschickten Teich. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, dass der Austrag der Verbindungen aus der Kläranlage, der in sehr geringen Konzentrationen und im Wesentlichen in partikelgebundener Form erfolgt, eine Quelle für die Belastung aquatischer Organismen mit PBDE darstellt.

Die im Rahmen der Abbauntersuchungen durchgeführten Photolyseexperimente zeigten, dass sowohl die polybromierten Diphenylether als auch das reaktive Flammschutzmittel Tetrabrombisphenol A im Labormaßstab durch Bestrahlung mit UV-Licht leicht abbaubar sind. Als wichtigster photolytischer Abbaumechanismus konnte anhand der detektierbaren Abbauprodukte die Hydrodebromierung – der sukzessive Ersatz der Bromatome durch Wasserstoff - identifiziert werden. Aus den hochbromierten Diphenylethern und insbesondere auch aus dem wegen seiner hohen Masse wenig mobilen und wenig bioakkumulierbaren Dekabromdiphenylether entstehen niederbromierte, tendenziell mobilere und leichter bioakkumulierbare Diphenylether und niederbromierte Dibenzofurane. Die aus den Bestrahlungsexperimenten resultierenden PBDE-Kongenerenverteilungen sind allerdings komplexer als die für Umweltproben typischen Muster, die eine weitgehende Übereinstimmung mit der inzwischen nicht mehr eingesetzten technischen Pentabromdiphenylethermischung aufweisen.

Die flammhemmende Wirkung der bromierten Flammschutzmittel beruht auf der leichten Abspaltbarkeit der Bromsubstituenten unter thermischer Belastung. Bei den thermischen Abbauxperimenten bildeten sich im Nieder- und Mitteltemperaturbereich zwischen 250 °C und 500 °C aus den polybromierten Diphenylethern durch die Abspaltung von Brom ebenfalls niederbromierte Diphenylether, Dibenzodioxine und Dibenzofurane. Schon Spuren

von Chlor bzw. chlorierten Verbindungen verursachen aber einen raschen Halogenaustausch und führen zur Bildung gemischt halogener bzw. ausschließlich chlorierter Verbindungen. Bei den chemischen Abbauexperimenten erwiesen sich insbesondere das Hydrogensulfid- bzw. das Sulfidion als potente, reduktive Debromierungsagentien.

Die toxikologischen Untersuchungen zeigen, dass einige der getesteten polybromierten Flammschutzmittel die Proliferation bzw. Vitalität der untersuchten Zelllinien beeinflussen.