

Polybromierte Diphenylether (PBDE) in Muttermilchproben

Alexander Kotz, Kerstin Wahl und Rainer Malisch

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt (CVUA) Freiburg



- Bromierte Flammschutzmittel
- Rechtliche Regelungen
- Stockholmer Übereinkommen
- WHO-Studien
- Analytik
- Ergebnisse



Flammschutzmittel

- Einsatz von verschiedenen Chemikalien als Flammschutzmittel zur Minimierung des Brandrisikos
 - Minimierung der Verbrennungsgeschwindigkeit
 - Eindämmung des Feuers in der Entstehungsphase
- Vier wichtige Gruppen von Flammschutzmitteln
 - anorganische,
 - halogenhaltige organische,
 - phosphorhaltige organische und
 - stickstoffhaltige Substanzen und Gemische.



Bromierte Flammschutzmittel

Über 70 verschiedene bromierte Flammschutzmittel

- PBDE (Polybromierte Diphenylether)
- HBCD (Hexabromcyclododecan)
- TBBPA (Tetrabrombisphenol A)
- ...

	Amerika	Europa	Asien	Übrige Welt	Gesamt
TBBPA	18 000	11 600	89 400	600	119 700
Deca-BDE	24 500	7 600	23 000	1 050	56 100
Octa-BDE	1 500	610	1 500	180	3 790
Penta-BDE	7 100	150	150	100	7 500
HBCD	2 800	9 500	3 900	500	16 700
Gesamt	53 900	29 460	117 950	2 430	203 790

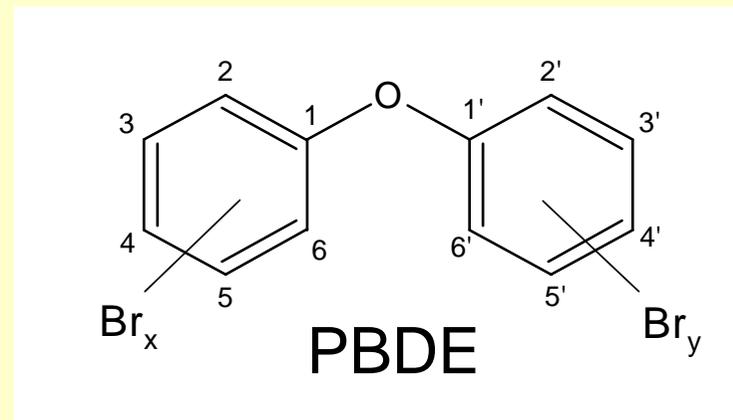
Marktbedarf der wichtigsten bromierten Flammschutzmittel in 2001 in t, aufgeschlüsselt nach Gebiet und Verbrauch (Birnbaum und Staskal, 2004)

↳ **Ersatz von verbotenen Flammschutzmitteln durch neue Alternativen**



Polybromierte Diphenylether (PBDE)

- PBDE sind additive Flammschutzmittel (nicht chemisch gebunden)
- 209 mögliche Einzelverbindungen
- 3 kommerzielle technische PBDE-Produkte:
 - PentaBDE
 - OctaBDE
 - DecaBDE



- Zusatz zu Polymeren für Elektro- und Elektroniksektor in Konzentration bis zu 30 % (Einsatz seit den 70er Jahren)

Umweltverhalten und Aufnahme

Eigenschaften und Umweltverhalten:

- Persistent, lipophil, Bioakkumulationspotential
- PBDE in der Umwelt ubiquitär vorhanden

↪ **„global POP“**

Expositionswege:

- Ernährung (Lebensmittel tierischer Herkunft)
- Inhalation von Staub



Toxikologie

- Geringe akute Toxizität
- Endokrine Wirkung (Schilddrüsenhormon)
- Neurologische Entwicklungsstörungen

- Geringe Affinität zu Ah-Rezeptor (keine relevanten dioxin-ähnlichen Wirkungen)
- Geringe Datenbasis für toxikologische Bewertung der Einzelverbindungen (Mechanismen, Halbwertszeiten, Metabolisierung, Langzeitwirkungen)



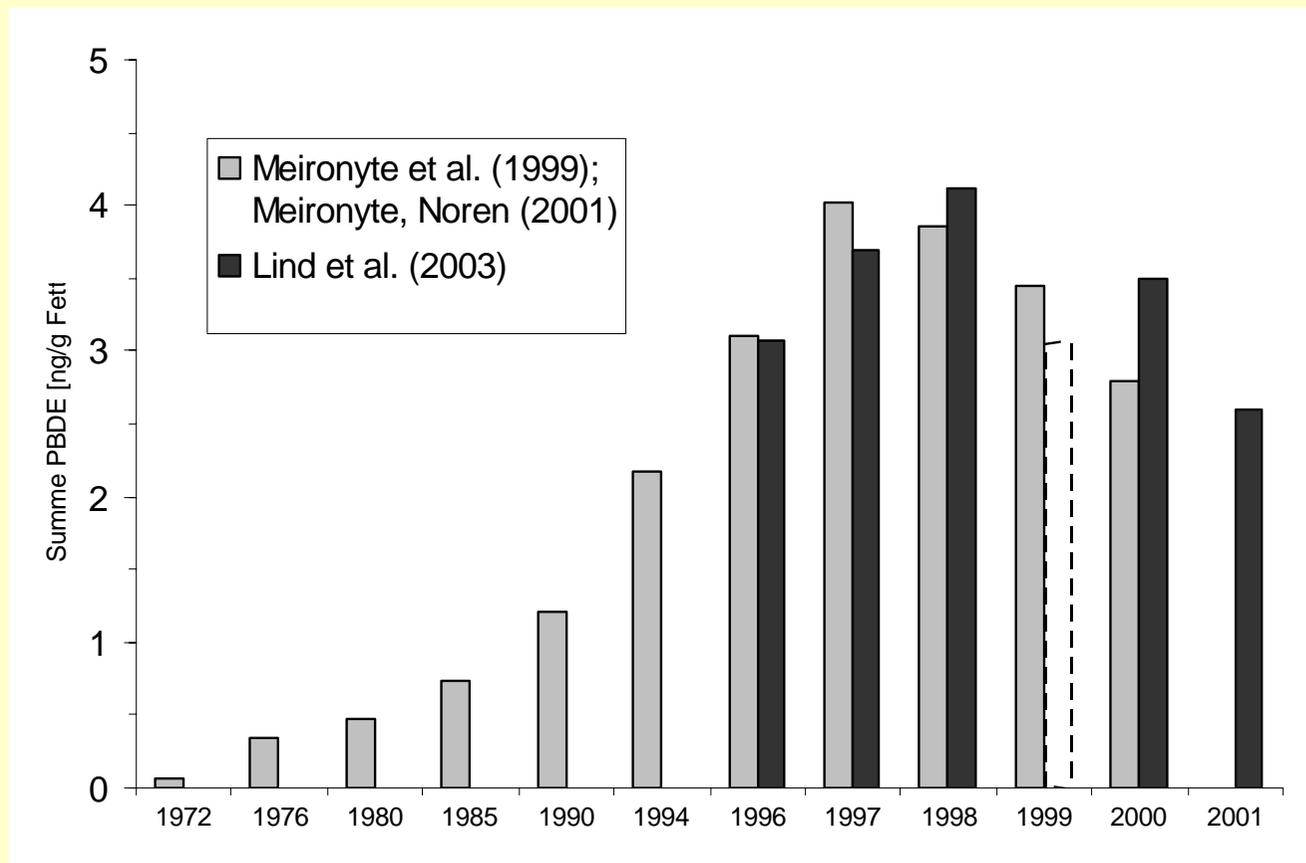
Rechtliche Regelungen

- Keine gesetzlichen Höchstmengen für PBDE in Lebensmitteln auf EU-Ebene
- Verbot der Verwendung von PBDE in neu in Verkehr gebrachten Elektro- und Elektronikgeräten (Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates)
- Verbot von Penta- und OctaBDE-Mischungen für alle Anwendungen ($> 0.1 \%$) (VERORDNUNG (EG) Nr. 1907/2006 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES)
- PentaBDE prioritär gefährlicher Stoff im Bereich der Wasserpolitik, andere PBDE als prioritäre Stoffe (RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES)



PBDE in Muttermilch

Zeitliche Entwicklung der PBDE-Gehalte in Muttermilch aus Schweden (Summe PBDE, ohne DecaBDE)



Stockholmer Übereinkommen (1)

- POPs (Persistent organic pollutants):
 - Langlebige organische Schadstoffe
 - Schwer abbaubar in der Umwelt, Bioakkumulation, Biomagnifikation
 - Unerwünschte Eigenschaften auf menschliche Gesundheit
 - Pflanzenschutzmittel, Industriechemikalien, unerwünscht Nebenprodukte
- Stockholmer Übereinkommen:
 - Internationaler Vertrag zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt vor POPs
 - Ergreifen von Maßnahmen mit dem Ziel der Verringerung oder des Verbots der Freisetzung von POPs in die Umwelt.
 - Überprüfung der eingeleiteten Maßnahmen („Effectiveness Evaluation“)



Stockholmer Übereinkommen (2)

- 12 „initial POPs“
 - 9 „new POPs“:
 - Tetrabromdiphenylether, Pentabromdiphenylether (commercial pentabromodiphenylether)
 - Hexabromdiphenylether, Heptabromdiphenylether (commercial octabromodiphenylether)
 - Hexabrombiphenyl
 - ...
- ➡ **Ergreifen von Maßnahmen zur Eliminierung von Produktion und Einsatz**



WHO/UNEP-Studien

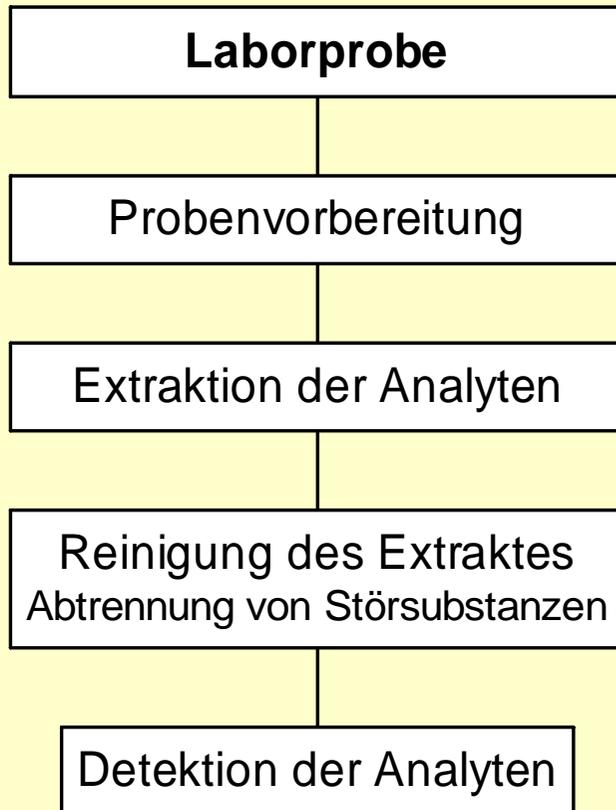
Muttermilch

- Geeignete Matrix zur Abschätzung der Belastung mit POPs, Trends
- Basis für „Effectiveness Evaluation“ des Stockholmer Übereinkommen
- Untersuchung von Poolproben

1. Runde	1987-1988	WHO-EUR	12 Länder
2. Runde	1992-1993	WHO-EUR	19 Länder
3. Runde	2001-2002	WHO-EUR GEMS Food IPCS	26 Länder
4. Runde	2005-2007	WHO/UNEP	13 Länder
5. Runde	2008-2010	WHO/UNEP	26 Länder

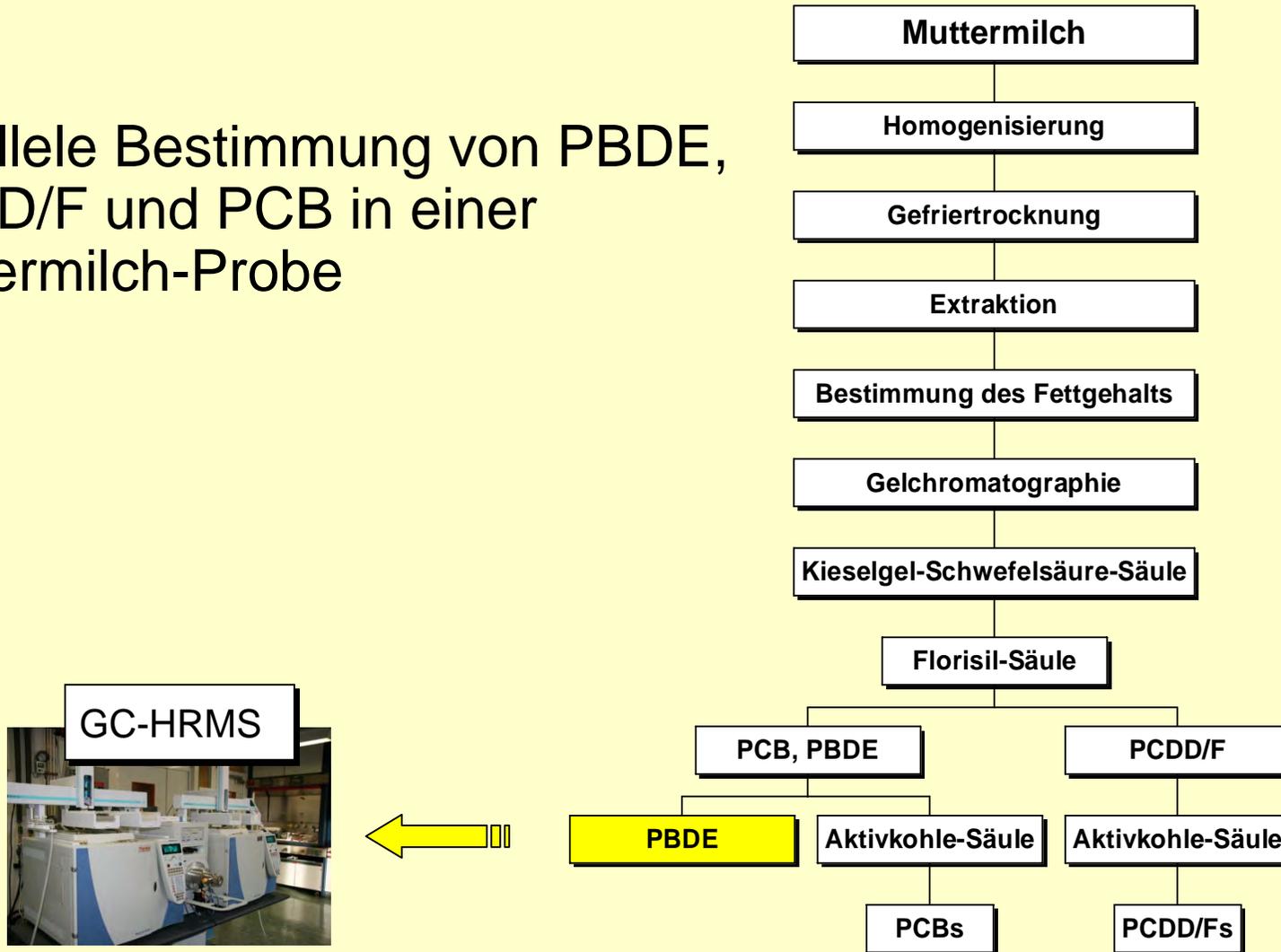


Bestimmung von PBDE in Muttermilch (1)



Bestimmung von PBDE in Muttermilch (2)

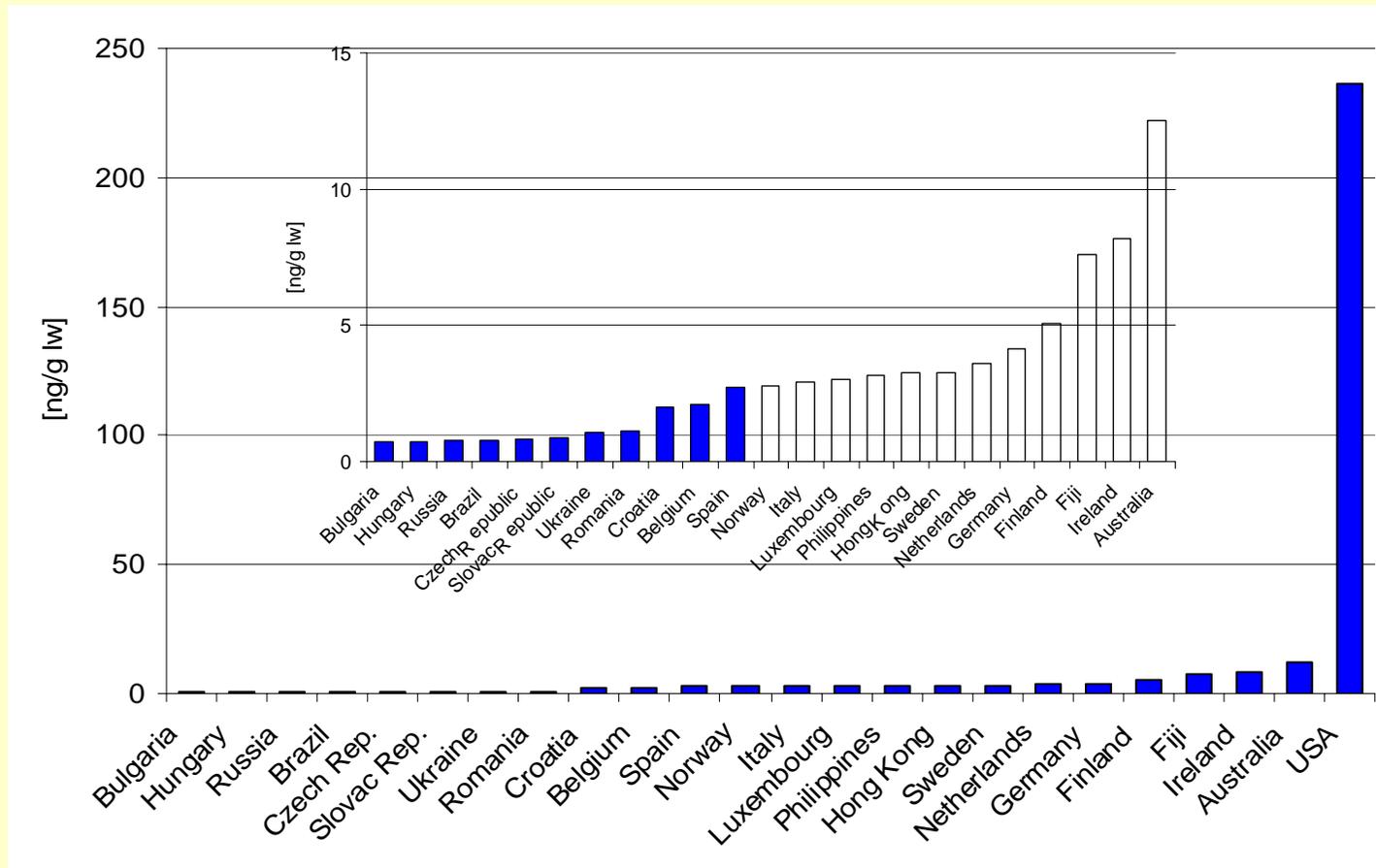
Parallele Bestimmung von PBDE, PCDD/F und PCB in einer Muttermilch-Probe



PBDE in Muttermilch

3. Runde der WHO-Studie

- Untersuchung von 30 Poolproben aus 24 Ländern auf PBDE

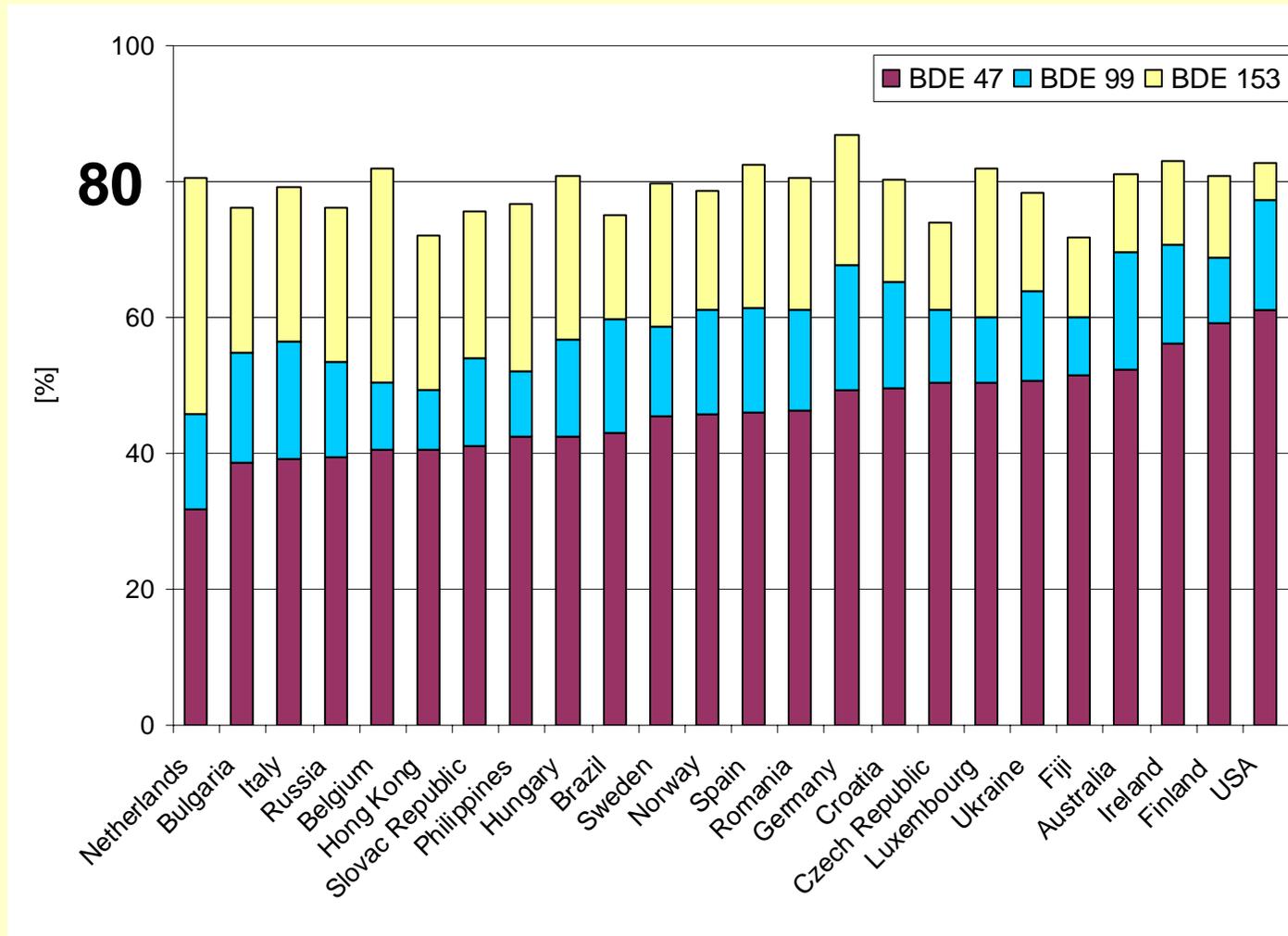


(Summe aus BDE 15, 17, **28**, **47**, 66, 71, 75, 77, 85, **99**, **100**, 119, 126, 138, **153**, **154**, **183**, 190)



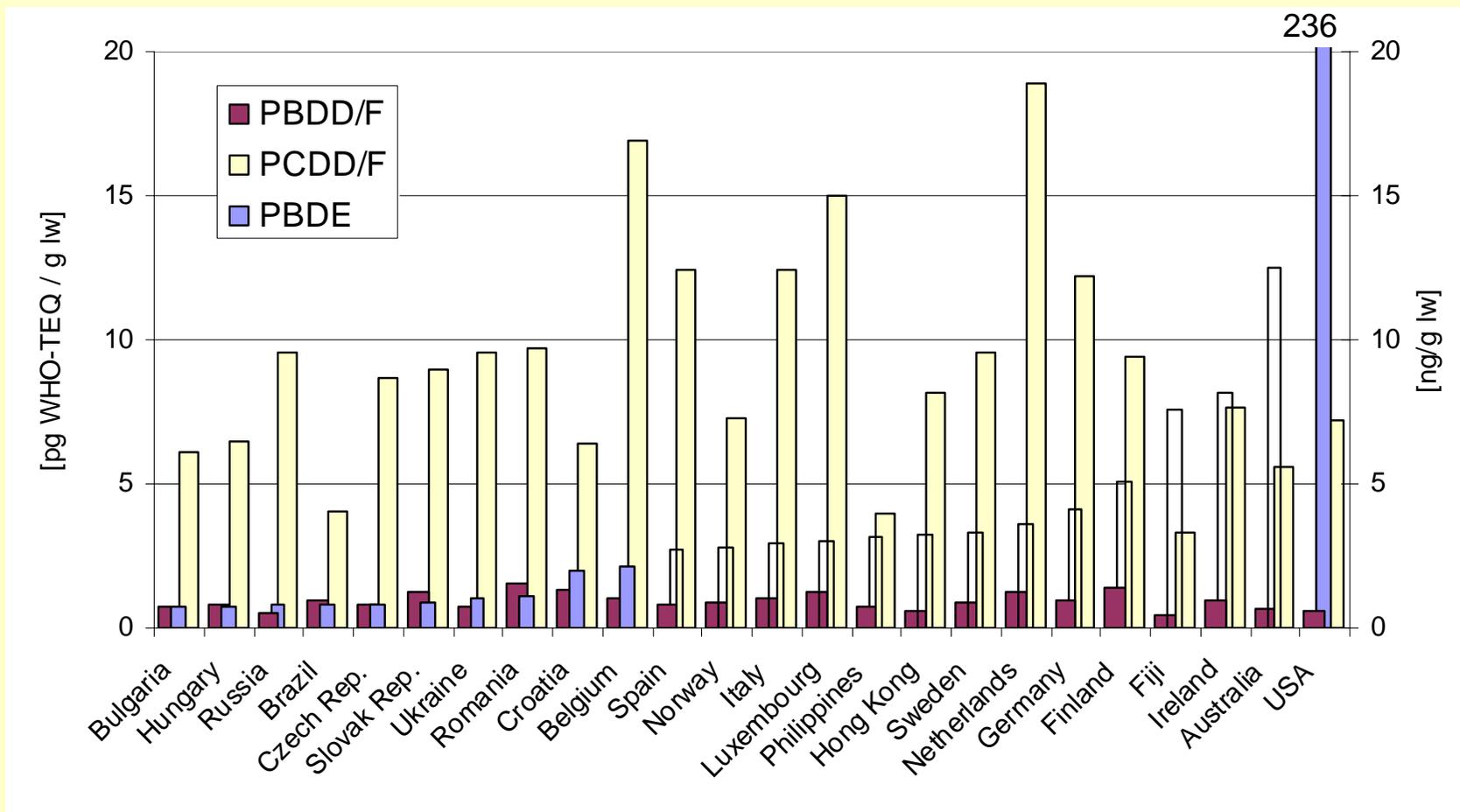
PBDE-Kongenemuster

3. Runde der WHO-Studie



Vergleich PBDE – PCDD/F, PBDD/F

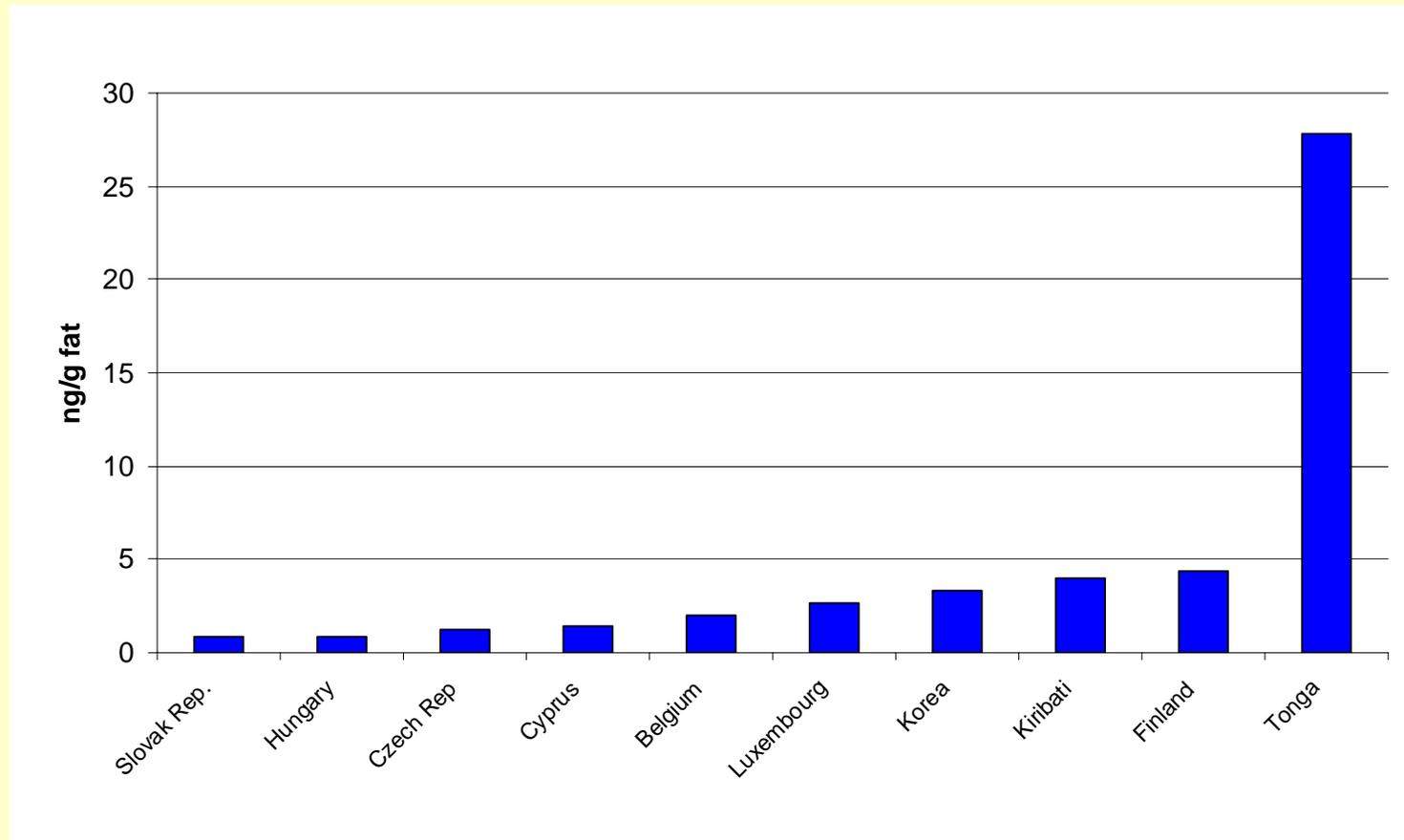
3. Runde der WHO-Studie



PBDE in Muttermilch

4./5. Runde der WHO-Studie

- Untersuchung von 12 Poolproben aus 10 Ländern auf PBDE



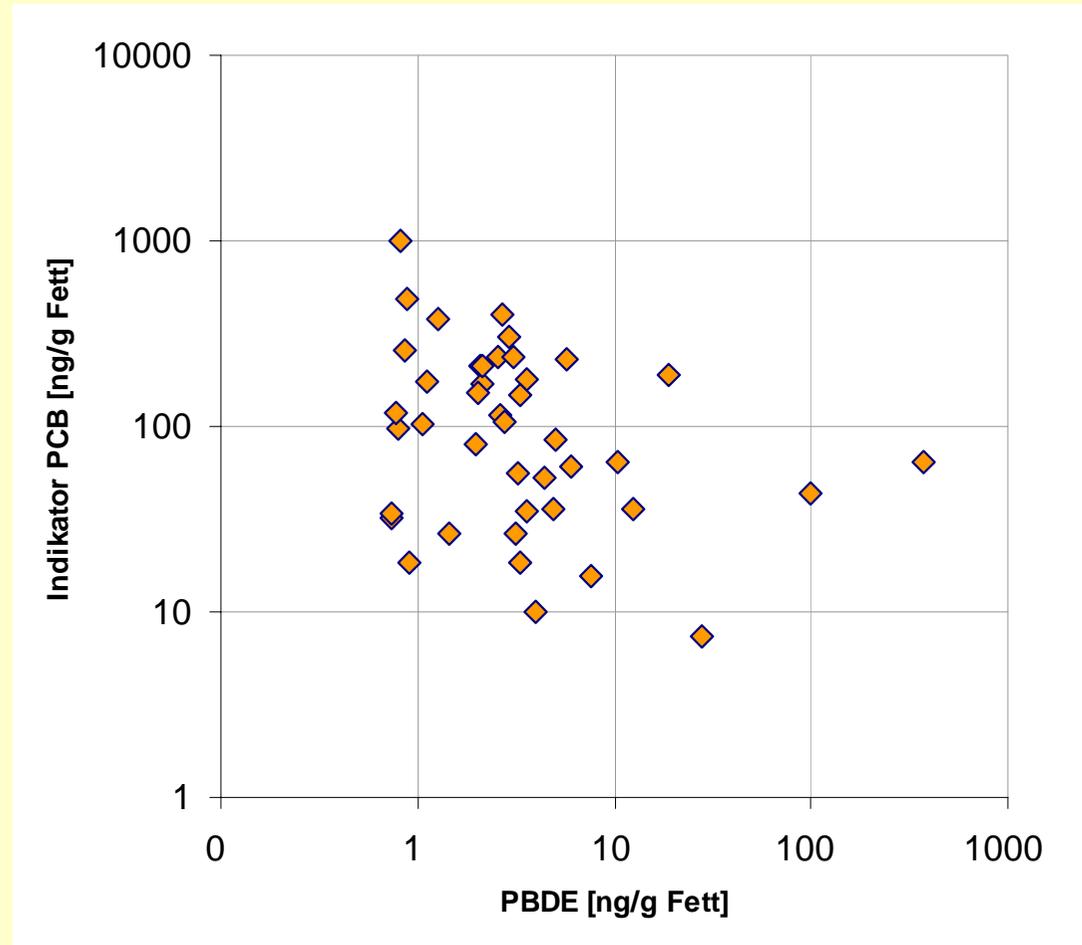
(Summe aus BDE 15, 17, **28**, **47**, 66, 71, 75, 77, 85, **99**, **100**, 119, 126, 138, **153**, **154**, **183**, 190)



PBDE in Muttermilch

3./4./5. Runde der WHO-Studie

- Vergleich mit Gehalten an Indikator PCB



Zusammenfassung und Ausblick

- Untersuchung von repräsentativen Muttermilch-Proben erlaubt ...
 - Abschätzung der Bioakkumulation
 - Regionale Differenzierungen (Vergleich der Konzentrationen verschiedener Analyten)
 - Abschätzung zeitlicher Trends
 - Priorisierung von Analyten in verschiedenen Regionen



**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit !**

