

**Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit**



Bayerisches Landesamt für Umwelt



**Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und
Chemische Lebensmitteltechnologie**



Technische Universität
München

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

Integrated Exposure Assessment Survey (INES)

Bericht

**Pfadübergreifende Erfassung und gesundheitliche Bewertung der
Exposition gegenüber Polybromierten Diphenylethern (PBDE)**

(Zusammenfassung)

Im Auftrag des
Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt und Gesundheit

Bearbeiter:

PD Dr. Hermann Fromme, Ursula Schwegler, Sigrun Boehmer, PD Dr. Gabriele Bolte ¹

PD Dr. Wolfgang Körner, Antonia Wanner ²

Prof. Dr. Dr. H. Parlar, Dr. Nabil Shahin, Johanna Strohmeier, Maria Schuhladen, Christa Lachermeier ³

¹ Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Sachgebiet Umweltmedizin.
Veterinärstrasse 2, D-85764 Oberschleißheim

² Bayerisches Landesamt für Umwelt. Bürgermeister-Ulrich-Strasse 160, D-86179 Augsburg

³ Technische Universität München, Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und
Chemische Lebensmitteltechnologie. Weihenstephaner Steig 23, D-85350 Freising-
Weihenstephan

Einleitung

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

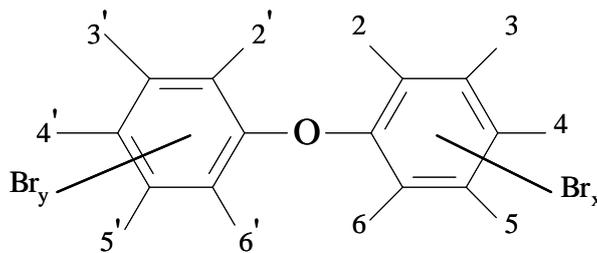


Abb. 1: Allgemeine chemische Struktur der PBDE

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.

Kommerziell werden hauptsächlich die drei technischen PBDE-Mischungen Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether hergestellt, die jeweils Einzelverbindungen verschiedener Bromierungsgrade enthalten. Die wichtigsten Homologengruppen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Herstellungsbedingt enthalten die technischen PBDE in jeder Homologengruppe nur wenige Isomere. Br_4DE besteht hauptsächlich aus 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether (BDE-47), Br_5DE 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 %). Br_6DE setzt sich aus PBDE-153 und PBDE-154 zusammen. Die Br_7DE werden von einem Kongener vertreten, die Br_8DE bestehen aus drei, die Br_9DE 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.

Tab. 1: Liste der wichtigsten Homologengruppen

Homologengruppe	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

	Br₃DE	Br₄DE	Br₅DE	Br₆BE	Br₇DE	Br₈DE	Br₉DE	Br₁₀DE
	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. Die Anwendungsgebiete liegen zu ca. 56 % in der Elektroindustrie, zu 31 % in Bauprodukten und zu 13 % im Rahmen sonstiger Anwendungen (z.B. Textilien, Verpackungen). Das DecaBDE wurde im Jahr 2003 weltweit in einem Umfang von 56.000 Tonnen produziert. Davon wurden rund 80 % zum Flammschutz von Elektro- und Elektronikgeräten eingesetzt. 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.

Grundsätzliches

Die Feldarbeit wurde, nach dem Vorliegen eines positiven Votums durch die Ethikkommission der Bayerischen Landesärztekammer in der Zeit von April bis Oktober 2005 durchgeführt. Die Teilnehmer stammten alle aus der Region München, waren nach eigener Einschätzung zum Zeitpunkt der Untersuchung gesund und hatten ein normales Verzehrsverhalten. In der Gruppe befanden sich keine Vegetarier, Veganer oder Personen mit einer besonderen Diät.

Zielsetzung des Gesamtprojektes INES (Integrated Exposure Assessment Survey) war es, für eine Gruppe der derzeit toxikologisch bedeutsamsten Substanzen eine pfadübergreifende Expositionsabschätzung und Risikoermittlung der allgemeinen Bevölkerung durchzuführen. Der vorliegende Berichtsband stellt das Teilprojekt zu den Polybromierten Diphenylethern (PBDE) dar. Hierbei wurden im Rahmen einer integrativen Betrachtung alle wesentlichen Zufuhrpfade, die bei einer Abschätzung der Gesamtexposition bedeutsam sein können untersucht. Zu diesem Zweck wurde

- die Aufnahme über Nahrungsmittel durch eine Duplikatuntersuchung der verzehrten Lebensmittel abgeschätzt,
- die Belastungssituation in Wohnräumen der Teilnehmerinnen und Teilnehmer sowie
- im Rahmen eines Human-Biomonitorings die interne Belastung quantifiziert.

Probenahme / Analytik

Jeden Tag wurde von den Teilnehmern ein Protokoll ausgefüllt, in dem für jede Mahlzeit die verzehrten Nahrungsmittel eingetragen werden mussten. Darüber hinaus wurde einmal ein Fragebogen ausgefüllt, insbesondere um mögliche Einfluss- und Störfaktoren abschätzen zu können. Jeder Teilnehmer wurde durch schriftliches Informationsmaterial und eine einmalige mündliche Unterweisung auf die Ziele der Untersuchung hingewiesen und über die Art und Weise der Probensammlung unterrichtet.

Während des Sammelzeitraums erhielt jeder Teilnehmer eine Kühlbox mit Kühlakkus und den Probengefäßen für die Nahrungsmittelduplikate der verzehrfertigen Lebensmittel.

Darüber hinaus wurden Aluminiumschalen zur Sammlung außer Haus beigelegt.

Während des Sammelzeitraums wurden von insgesamt 50 Probanden (27 Frauen und 23 Männern) Tagesduplikate aller Nahrungsmittel über 7 Tage gesammelt. Die Sammelgefäße wurden jeden Tag abgeholt, umgehend (gekühlt) ins Labor transportiert und gewogen. Um eine gewisse Kontrolle durchzuführen, wurden die Inhalte der Sammelgefäße mit den Verzehrsprotokollen der Teilnehmer verglichen. Die Proben wurden anschließend

homogenisiert und bis zur weiteren Analytik bei -20°C gelagert. Nach Fett-Extraktion der Tagesmischproben und weiterer Aufarbeitungsschritte wurden die Proben mittels HRGC/MS analysiert.

Daneben wurde während des Untersuchungszeitraums an zwei Untersuchungsterminen eine Blutentnahme für jeden Proband durchgeführt. Hierzu wurde nach der Punktion einer Armvene eine Vollblutprobe entnommen. Insgesamt konnte von 47 Personen eine analysierbare Blutprobe gewonnen werden. Die Analytik erfolgte in der für die Nahrungsmittelduplikate beschriebenen Art und Weise.

Die Probenahme der Raumluft erfolgte jeweils über 24 Stunden in einem zentralen Raum der Wohnung, meist dem Wohnzimmer. Die Inhaber der Wohnungen wurden angehalten, den Probenahmeraum möglichst wie gewohnt zu lüften, um eine realitätsnahe durchschnittliche Belastung zu erfassen. Dauer und Art des Lüftens wurden von den entsprechenden Personen dokumentiert, sowie deren Aufenthalt und der Aufenthalt weiterer Personen im Zimmer während der Probenahme. Für die Probenahme wurde ein Medium Volume Sammler eingesetzt, der im unregelmäßigen Modus durchschnittlich ein Volumen von 4,0 m³/h ansaugte. Die Probenahmekartusche war mit der nach unten gerichteten Öffnung 80 cm über dem Boden positioniert. In der Edelstahlkartusche befand sich ein Glasfaser-Rundfilter und zwei zylinderförmige Polyurethan-Schäume. Nach Extraktion der PU-Schäume und der Filter, einer entsprechenden Aufreinigung und chromatographische Trennung wurden die gereinigten Extrakte mittels Kapillargaschromatographie-Massenspektrometrie (HRGC-MS) analysiert.

Von jeder Wohnung wurde zudem der aktuell in Benutzung befindliche Staubsaugerbeutel der Bewohner gewonnen. In zwei Fällen, in denen kein Handstaubsauger in der Wohnung verfügbar war, wurde direkt nach der Luftprobenahme mit einem handelsüblichen Staubsauger, an dem der Staubsaugerbeutel durch zwei übereinander gestülpte Teefilterbeutel ersetzt worden war, eine Staubprobe genommen. Zur weiteren Analytik des Staubsaugerbeutelinhalt wurde dieser Staub auf <2 mm gesiebt. Nach Extraktion und Aufreinigung erfolgte die weitere GC-MS-Analytik wie bei den Luftproben beschrieben.

Ergebnisse

Das Alter der Teilnehmerinnen bewegte sich zwischen 14 und 60 Jahren, das der männlichen Probanden lag bei 15 bis 56 Jahren. Die Teilnehmerinnen an der

Duplikatuntersuchung konsumierten im Wochenmittel täglich (Summe der festen und flüssigen Nahrungsmittel) 2692 g (1837 – 4488 g) und die männlichen Probanden 3405 g (1945 – 5663 g).

Nahrungsmittelduplikate

Die höchste tägliche nahrungsbedingte Zufuhr wurde dabei für das BDE 99 mit 0,20 ng/kg KG (Median), das BDE 183 mit 0,42 ng/kg KG (Median) und das BDE 47 mit 0,15 ng/kg KG (Median) beobachtet. Die tägliche Zufuhr, ausgedrückt als Summe der 6 PBDE-Kongenerere (BDE 47 bis BDE 183) liegt für die meisten Untersuchungstage im Bereich zwischen 1 und 3 ng/kg Körpergewicht.

Im Rahmen der statistischen Auswertungen ergaben sich signifikant höhere Zufuhrwerte für die männlichen Proben im Vergleich zu den weiblichen für die Kongenerere BDE 100 und BDE 183 sowie für die Summe der sechs tetra- bis heptabromierten Kongenerere. Kein signifikanter Zusammenhang konnte zwischen der PBDE Zufuhr und den drei gebildeten Altersklassen gefunden werden.

Innenraumluftmessungen / Hausstaubuntersuchungen

Für die Summe der sieben PBDE-Kongenerere (BDE 28 bis BDE 154) in der Innenraumluft ergab sich ein Median von 19,9 pg/m³ (Bereich: 5,2-439,4 pg/m³). Auffällig war der hohe Gehalt des schwerflüchtigen BDE 209, dass mit medianen Konzentrationen von 9,5 µg/m³ (Bereich: 0,87 – 438 µg/m³) nachgewiesen werden konnte.

Die Summenkonzentration aller 16 bestimmten PBDE-Kongenerere im Hausstaub lag im Bereich von 36,5 ng/g bis 1579 ng/g. Der Median betrug 386 ng/g. Die Summe der acht Kongenerere BDE 28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 und -209 macht dabei allein 99,6 % der Summe aus allen bestimmten PBDE-Kongenereren aus. Auffällig ist die absolute Dominanz des BDE 209 in den Hausstaubproben, dessen Konzentrationen sich zwischen 29,7 und 1454 ng/g (Median: 312 ng/g) bewegten.

In der statistischen Analyse ergab sich eine signifikante Korrelation zwischen den Luft- und den Staubgehalten für die Kongenerere BDE 28, BDE 47, BDE 99 und BDE 100 sowie für die Summe der tri- bis hexa-bromierten Kongenerere. Hingegen ließ sich keine statistisch signifikante Beziehung zwischen den PBDE-Konzentrationen in Luft oder Staub und den Blutgehalten der Probanden finden.

Human-Biomonitoring

Insbesondere die Kongenere BDE 153, BDE 47, BDE 99 und BDE 100 wurden in den Blutproben oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Die Gehalte reichten dabei von 855 – 8190 pg/g Fett (BDE 153), 226 - 6435 pg/g Fett (BDE 47), 187 - 2190 pg/g Fett (BDE 99) und 268 - 2714 pg/g Fett (BDE 100).

Die statistische Analyse ergab für drei Kongenere (BDE 47, BDE 99, BDE 100), nicht aber für das BDE 153, höhere Gehalte im Blut der Altersgruppe der 14 bis 29 Jährigen im Vergleich zu den zwei anderen Altersgruppen. Kein statistisch bedeutsamer Zusammenhang wurde zwischen den Blutgehalten und der medianen Zufuhr von PBDE über Nahrungsmittel beobachtet. Auch zwischen den beiden Geschlechtern ließen sich keine signifikanten Konzentrationsunterschiede finden.

Gesamtzufuhr

Auf der Basis der vorgenannten Messdaten bzw. Annahmen ergibt sich für die Summe der tetra- bis hepta-brominierten Kongenere eine mittlere tägliche Zufuhr von 1,2 ng/kg Körpergewicht. Die hohe tägliche Zufuhr auf der Basis der 90. Perzentile würde in diesem Fall zu einer Zufuhr von 2,6 ng/kg KG führen.

Insgesamt belegen die Berechnungen, dass die Nahrungsmittelzufuhr mit 97 % (mittlere Zufuhr) bzw. 95 % (hohe Zufuhr) die Gesamtaufnahme der erwachsenen Bevölkerung in Deutschland dominiert. Lediglich für flüchtigere PBDE-Kongenere, wie z.B. dem BDE 47, stellt die Innenraumluft eine noch bedeutsamere Belastungsquelle dar. Der Hausstaub stellt für Erwachsene keine außergewöhnliche Belastungsquelle dar. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass Kleinkinder aufgrund ihres Hand-Mund-Kontaktes eine höhere Staubaufnahme haben und daher wahrscheinlich über diesen Weg stärker exponiert sind.

Schlussfolgerungen

Unsere Ergebnisse belegen, dass Polybromierte Diphenylether in den untersuchten Umweltmatrices, in den Duplikatproben und im Human-Biomonitoring auch in Bayern nachgewiesen werden können und eine Exposition der Bevölkerung grundsätzlich besteht. Insgesamt ist die Datenlage zur Belastungssituation mit PBDE teilweise äußerst begrenzt. Unsere Innenraumluftergebnisse liegen in dem Bereich, der auch in einer Studie in England gefunden wurde, aber um ca. den Faktor 5 bis 12 niedriger als in Studien aus Nordamerika. Für das Kongener BDE 209 gibt es bisher erst eine vergleichbare Studie, bei der in den USA ca. 10-fach höhere Werte nachgewiesen wurden. Die gleiche Situation trifft auch für die

PBDE-Gehalte im Hausstaub zu. Zwar lassen sich hier relativ hohe Gehalte, insbesondere auch für das BDE 209 finden, allerdings liegen sie deutlich unter den aus Nordamerika und Asien berichteten Konzentrationen.

Derzeit gibt es weltweit erst eine kleinere Duplikatstudie aus England, bei der 1999/2000 geringfügig höhere Zufuhrwerte an PBDE gefunden wurden. Bisher in verschiedenen europäischen Ländern, den USA und Australien durchgeführte Verzehrsstudien nach der Warenkorb-Methode kommen zu einer errechneten Zufuhr, die mit einer Zufuhr im unteren Nanogramm-Bereich in der Größenordnung unserer Ergebnisse liegt. Dies deutet darauf hin, dass trotz der z.T. sehr unterschiedlichen Verzehrsgewohnheiten, die Zufuhr weltweit relativ nah beieinander zu liegen scheint. Unterschiedlich ist allerdings der Anteil, den einzelne Warengruppen an der Gesamtaufnahme haben. Während in den USA die Aufnahme insbesondere durch Fleisch und Fleischprodukte geprägt wird, sind es in den Niederlanden z.B. eher die aquatischen Nahrungsmittel.

Die Ergebnisse des Human-Biomonitorings liegen in dem Bereich, der in den letzten Jahren von anderen Arbeitsgruppen in Europa und Asien beschrieben wurde, jedoch deutlich unter Ergebnissen aus Nordamerika. In keinem Fall deuten die bisherigen Ergebnisse darauf hin, dass ein Abfall der inneren Belastung in den letzten Jahren stattgefunden hat und dies, obwohl einzelne technische PBDE-Gemische verboten sind bzw. nicht mehr eingesetzt werden.

Insgesamt deuten unsere Ergebnisse darauf hin, dass die aktuelle Exposition der Bevölkerung in Bayern der Situation in Europa entspricht und hauptsächlich durch die Aufnahme von PBDE über Nahrungsmittel geprägt wird. Dies verdeutlicht nochmals, dass Duplikatstudien einen unverzichtbaren Beitrag zur Beschreibung der Exposition der Bevölkerung gegenüber problematischen Schadstoffen leisten können und der Nahrungsmittelpfad insgesamt einer besonderen Beobachtung bedarf.

Auch wenn die derzeitige Zufuhr und innere Belastung sich in einem niedrigen Konzentrationsbereich bewegt, ist aufgrund der sehr begrenzten toxikologischen Datenlage und aufgrund ihres Umweltverhaltens eine Reduktion der Belastung erforderlich. Eine Besonderheit unter den PBDE stellt das BDE 209 dar: Die Restriction of Hazardous Substances (RoHS) Richtlinie der EU von 2003 verbietet die Verwendung bromierter Diphenylether, auch des DecaBDE, als Flammschutzadditive in elektrischen und elektronischen Geräten. Mit der Entscheidung 2005/717/EG der Kommission vom 13. Oktober 2005 wurde DecaBDE jedoch von diesem Verbot wieder ausgenommen. Im April 2008 hat der Europäische Gerichtshof diese Entscheidung jedoch aufgehoben. Schon vorher

hatten einige Mitgliedsstaaten wie Schweden und Dänemark auch den Einsatz von DecaBDE verboten. Ein weiterer Aspekt ist, dass BDE 209 in der Umwelt unter dem Einfluss von Sonnenlicht zu niedriger bromierten PBDE-Kongeneren transformiert werden kann, die wegen ihres geringeren Molekulargewichtes für Organismen wesentlich besser bioverfügbar und damit toxikologisch problematischer sind. Vor diesem Hintergrund sind weitere belastbare Daten gerade zu diesem Kongener notwendig.

Zu anderen polybromierten organischen Substanzen, wie z.B. Hexabromocyclododecan (HBCD), die als Flammschutzmittel in Kunststoffen ebenfalls in großen Mengen verwendet werden, gibt es bisher keine oder nur wenige Daten zur Belastung der Umwelt und des Menschen, obwohl allein aufgrund ihrer Struktur mit einer erheblichen Persistenz in der Umwelt und mit Bioakkumulation zu rechnen ist. In Klärschlämmen aus Großbritannien, Irland und den Niederlanden wurde HBCD in nahezu jeder untersuchten Probe bis im ppm-Bereich gefunden. In ersten stichprobenartigen Untersuchungen von Umweltproben aus Bayern war HBCD in Außenluft, Gras, Kompost und Klärschlamm quantifizierbar. Darüber hinaus stellt sich die Frage, welche Substanzen als Ersatzprodukte für die PBDE eingesetzt werden. Verschiedene polybromierte organische Substanzen werden offensichtlich z.T. schon lange als Flammschutzmittel eingesetzt, auch als Ersatz für die PBDE. In der neuesten Literatur wird mittlerweile zunehmend über das Auftreten solcher Stoffe wie 1,2-Bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan und Decabromdiphenylethan in Umwelt und Biota berichtet. Diese Substanzen sollten künftig sowohl in Umweltmedien aber auch im Menschen gezielt bestimmt werden.