

2.3 Bromierte Verbindungen (L. Hüther)

2.3.1 Vorkommen und Bedeutung

Die Herstellung von polybromierten Biphenylen (PBB) und polybromierten Diphenylethern (PBDE) erfolgt über die Bromierung der entsprechenden organischen Ausgangssubstanzen (Biphenyle, Diphenylether). Bedingt durch die Herstellungsweise entsteht dabei immer ein Gemisch aus verschiedenen Kongeneren, die sich durch Anzahl und Position der Bromsubstituenten am Ringsystem unterscheiden. Die Verbindungen sind wegen des Fehlens reaktiver funktioneller Gruppen hydrophob und aufgrund ihrer hohen Molekülmassen durch niedrige Dampfdrücke gekennzeichnet (UBA, 1998; Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, 2004).

PBDE und PBB werden seit den 1960er Jahren als Flammschutzmittel elektronischen Bauteilen, Baumaterialien, Möbeln, Kunststoffen, Teppichen und Textilien zugesetzt. Ihr Einsatz dient sowohl der Verringerung eines Brandrisikos als auch – im Falle eines Brandes – der Brandbegrenzung. Emissionsquellen für bromierte Flammschutzmittel stellen grundsätzlich die Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse dar, aber auch durch Auslaugung, Verdunstung oder Abrieb beim Gebrauch flammschutzmittelhaltiger Materialien sowie durch verschiedene Entsorgungsprozesse (einschließlich Müllverbrennung und –endlagerung) können die Stoffe in die Umwelt eingetragen werden (UBA, 1998; Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, 2004). PBDE und PBB zeigen heute ein ubiquitäres Vorkommen in der Umwelt. Sie sind in der Luft, im Boden, im Wasser, im Sediment sowie in der aquatischen Biota weit verbreitet und auch in Fisch, Fleisch, Milch und Eiern nachweisbar. Die bromierten Flammschutzmittel können sich wegen ihrer lipophilen und persistenten Eigenschaften in der Nahrungskette anreichern. In Sedimenten, Fischen, Meeressäugern und Vögeln wurden über Jahrzehnte steigende PBDE-Rückstände festgestellt (Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, 2004). Untersuchungen zum PBDE-Gehalt in Fischfutter und in Fischen wurden z.B. von Easton et al. (2002), Leeuwen et al. (2004) und Bethune et al. (2005) durchgeführt. Neben PBDE-Gehalten in Farmlachsen stellten Bethune et al. (2005) dabei auch eine Korrelation mit dem Fettgehalt sowie mit den gemessenen Konzentrationen an PCB, Dioxinen und Furanen fest. Inzwischen konnten sogar in der arktischen Umwelt in der Luft, in Böden und Sedimenten sowie in den dort lebenden Tieren PBDE-Kontaminationen nachgewiesen werden.

In Frauenmilch stieg die Konzentration bromierter Verbindungen seit 1990 um das Dreifache an, seit 1998 waren jedoch wieder sinkende Gehalte festzustellen (Meironyté und Norén 2001; Rappolder, 2004). Andere Autoren prognostizieren eine steigende DecaPBDE-Belastung des Menschen mit einem künftig wahrscheinlich zunehmenden Einsatz dieser Verbindungsklasse (Vieth et al., 2005). Der Mensch nimmt PBDEs vor allem mit der Nahrung auf. Den mengenmäßig größten Beitrag zur Gesamtbelastung leisten dabei Öle, Fette und fettreiche Lebensmittel tierischer Herkunft, wie z.B. Fische, Fleisch und Wurstwaren (Bocio et al., 2003).

Die vorliegenden strukturellen und toxikologischen Daten zeigen eine Ähnlichkeit der PBDE und PBBs mit den Polychlorierten Biphenylen (PCB, s. Abschnitt 2.4). Einigen dieser

Verbindungen wird ein kanzerogenes Potenzial zugeschrieben. Zu den wichtigsten toxikologischen Effekten gehören Gewichtsverlust, neurotoxische Störungen und Leberschäden, hinzu kommen Beeinträchtigungen des Immunsystems und der Reproduktionsleistung (Headrick et al. 1999; Europäische Kommission, 2003). Für einige PBDE gibt es auch Hinweise auf ein östrogenes Potential.

Über das Futter aufgenommen, wird ein Teil der bromierten Verbindungen z.T. nach Metabolisierung relativ schnell mit Kot und Harn wieder ausgeschieden. Ein anderer Teil verbleibt unverändert im Körper und reichert sich im Fettgewebe an. Untersuchungen von Polin und Ringer (1978) sowie von Bocio et al. (2003) haben gezeigt, dass PBBs und PBDEs auch in Eier übergehen sowie über die Milch ausgeschieden werden (Headrick et al. 1999).

In Deutschland verzichten seit 1989 die Chemieindustrie und die Kunststoffhersteller aufgrund einer Selbstverpflichtung auf die Produktion und Anwendung der PBDE. Darüber hinaus sind mit der Änderung der Chemikalienverbotsverordnung vom 15. Juli 1994 Grenzwerte für die Bildung von bromierten Dioxinen und Furanen, die aus der Verwendung von Flammschutzmitteln bei der Kunststoffherstellung resultieren, festgesetzt worden. Aufgrund des OECD-Risiko-Reduktions-Programmes ist 1995 weltweit mit den Produzenten von PBB und PBDE auf freiwilliger Basis eine Vereinbarung getroffen, die den Verzicht auf Produktion sowie Export und Import von PBB mit Ausnahme der Dekap-BDE und Okta-PDE beinhaltet (UBA, 1998). In der EU ist der Gesetzgeber aufgrund des toxikologischen und ökotoxikologischen Profils gewisser PBDE und wegen der Probleme, die sich mit der Entsorgung flammenschutzmittelhaltiger Elektro- und Elektronikgeräte ergeben, aktiv geworden. Im Rahmen des EU-Altstoffprogrammes ist eine Beurteilung der Gefahren für Mensch und Umwelt durch Penta-, Octa- und Decap-BDE durchgeführt worden und mit der Richtlinie 2003/11/EG das weitgehende Verbot für den Umgang mit Penta-BDE und Octa-BDE festgelegt. Das mengenmäßig am meisten produzierte technische Decap-BDE darf weiterhin eingesetzt werden, da die Risikobewertung gezeigt hat, dass von dieser Substanz keine gesundheitlichen Risiken ausgehen. Desweiteren dürfen gemäß des Elektro- und Elektronikgerätegesetzes vom 16. März 2005 nach dem 30. Juni 2006 neu in Verkehr gebrachte Elektro- und Elektronikgeräte praktisch keine PBB und PBDE mehr enthalten.

2.3.2 Vermeidung

Alle PBB und PBDE sind schwerlöslich in Wasser und schwerflüchtig. In Klärschlämmen sind mitunter erhöhte Gehalte an PBDE gemessen worden, deren genaue Emissionsquellen nicht lokalisiert worden sind. Die Gehalte liegen in der Größenordnung von 490 µg/kg Trockensubstanz (UBA, 1998). Futterpflanzen werden durch direkten Kontakt mit Bodenpartikeln - insbesondere nach Düngung mit belastetem Klärschlamm - und über die Luft kontaminiert. Die Belastung ist um so geringer, je sauberer das Erntegut ist. Dabei kann durch pflanzenbauliche Maßnahmen eine Verringerung der Verunreinigung des Erntegutes erreicht werden. Wurzeln und Knollen sollten vor der Verfütterung gewaschen werden.

2.3.3 Reinigung (Verminderung oder Entfernung) und Dekontamination (Inaktivierung, Detoxifikation)

Daten und Empfehlungen zur Reinigung und Dekontamination von mit PBB oder PBDE belasteten Futtermitteln liegen mit Ausnahme von Hinweisen zur Dekontamination von Fischöl nicht vor. Durch Kurzwegdestillation von alkali-behandeltem und gebleichtem Fischöl wurde eine mehr als 90 %ige Reduktion der bromierten Flammschutzmittel erreicht worden. Ein Zusatz von Aktivkohle hat sich dagegen als wirkungslos erwiesen (Oterhals, 2004). Ein möglicher Reinigungseffekt ähnlich dem für dioxin-ähnliche PCB von 30 - 90 % wird durch eine Dreiphasenreinigung von Fischöl (Vorbehandlung, Aktivkohle, Dampfdestillation) angenommen (Halseth, 2004).

Aufgrund der Ähnlichkeit der strukturellen und toxikologischen Daten der PBB und PBDE zu denen der polychlorierten Biphenyle (Bayrisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, 2004), lassen sich vermutlich weitere im Abschnitt 2.4 genannte Reinigungs- und Dekontaminationsmaßnahmen für PCB auch auf die bromierten Flammschutzmittel übertragen.

2.3.4 Schlussfolgerungen und Forschungsbedarf

Eine Kontamination von Futtermitteln durch bromierte Flammschutzmittel lässt sich aufgrund der Hintergrundbelastung mit diesen Stoffen nicht generell verhindern. Da jedoch der Einsatz der meisten PBDEs und PBBs bereits seit Jahren weltweit zurückgeht und in der EU die Anwendung dieser Stoffe verboten bzw. stark eingeschränkt wurde, ist wie bei den Organochlorverbindungen in den nächsten Jahren mit einem allgemeinen Rückgang der Belastung in der Umwelt und damit auch von Lebens- und Futtermitteln zu rechnen.

Forschungsbedarf wird jedoch für die dekabromierten Diphenylether, die analytisch schwer zu bestimmen sind und die bis heute als Flammschutzmittel Verwendung finden, sowie für hydroxylierte Metabolite, gesehen (Rappolder, 2004).

Aufgrund der hohen Fettlöslichkeit der PBDE und PBB erscheint es außerdem empfehlenswert, insbesondere beim Einsatz von Fetten und Ölen als Futtermittel, einen Reinigungsschritt zur Dekontamination der Produkte vorzuschalten. Hier wären jedoch zunächst die tatsächlichen Belastungen von pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen zu untersuchen und wirksame Dekontaminationsmaßnahmen zu entwickeln.

Was die Einfuhr von Futtermitteln aus Ländern außerhalb der EU betrifft, in denen diese Stoffe möglicherweise noch stärker eingesetzt werden, sollten stichprobenartige Kontrollen sicherstellen, dass belastete Rohstoffe nicht in den Verarbeitungsprozess gelangen.

2.3.5 Literatur

Bayrisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (2004)

Umweltmedizinische Hintergrundinformationen zu Polybromierten Diphenylethern (PBDE). [online]. Zu finden in

<www.lgl.bayern.de/de/left/fachinformationen/gesundheit/umweltmedizin/_docs/projekt_pbde.pdf> [zitiert am 10.11.2005]

- Bethune C, Julshamn K, Lundebye AK (2005) A preliminary comparison of polybrominated diphenyl ether concentrations relative to lipid content and to levels of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in Norwegian farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*). *International Journal of Food Sci Technol* 40: 143-148
- Bocio A, Llobet JM, Domingo JL, Corbelle J, Teixido A (2003) Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in foodstuffs. Humane exposure through the diet. *J Agr Food Chem* 51: 3191-3195
- Easton MDL, Luszniak D, Von der Geest E (2002) Preliminary examination of contaminant loadings in farmed salmon, wild salmon and commercial salmon feed. *Chemosphere* 46: 1053-1074
- Europäische Kommission (2003) Opinion of the Scientific Committee on Animal Nutrition on Undesirable Substances in Feed [online]. Brüssel, zu finden in <http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scan/out126.pdf> [zitiert am 27.03.2003]
- Halseth V (2004) Challenges with various POP levels in fish feed and raw materials. EU-Workshop, 03. Sept. 2004, Brussels, Headrick ML., Hollinger K, Lovell RA, Matheson JC (1999) PBBs, PCBs, and Dioxins in food animals, their public health implications. In: *Veterinary Clinics of North America. Food Anim Practice* 15: 109-131
- Meironytė D, Norén K (2001) Polybrominated diphenyl ethers in Swedish human milk. The follow-up study. *Proceedings of the second international workshop on brominated flame retardants BFR 2001*, May 14-16. Sweden, Stockholm University: 303-305
- Oterhals A (2004) Reduction of persistent organic pollutants (POPs) in fish oil and fish meal- Technical possibilities and perspectives. EU-Workshop, 03. Sept. 2004, Brussels
- Polin D, Ringer RK (1978) PBB fed to adult female chickens: Its effect on egg production, reproduction, variability of offspring, and residues in tissues and eggs. *Environmental Health Perspectives* 23: 283-290
- Rappolder M (2004) Dioxin 2004 – 24th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, 6. bis 10. September 2004, Berlin. *Z Umweltchem Ökotox* 16: 278-280
- UBA Texte 74 (1998) Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland, Umweltbundesamt, Berlin
- Van Leeuwen S, Traag W, De Boer J (2004) Monitoring of brominated flame retardants, dioxins, PCBs and other organohalogen compounds in fish from The Netherlands. *Organohalogen compounds* 66: 1764-1769
- Vieth B, Rüdiger T, Ostermann B, Mielke H (2005) Rückstände von Flammschutzmitteln in Frauenmilch aus Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von polybromierten Diphenylethern (PBDE). Umweltbundesamt (Förderkennzeichen 202 61 218/03)