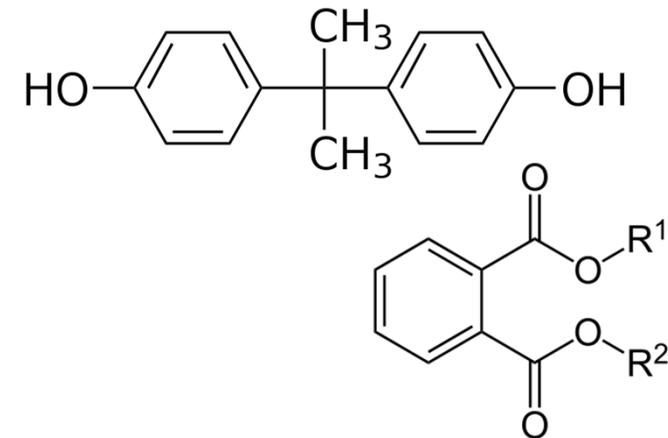


Bisphenol A und Phthalate



Einführung:

Chemie Einsatzgebiete Eigenschaften
Gemeinsamkeiten und Unterschiede



Beitrag zum Expertengespräch des Ministeriums für Umwelt,
Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten Rheinland-Pfalz
In Mainz, 25. Januar 2012

Prof. Dr. Dirk Bunke, Öko-Institut e.V.
Thomas Hassel

d.bunke@oeko.de



1. Bisphenol A

- **Struktur und Eigenschaften**
- **Einsatzgebiete und Anwendungen**
- **Humantoxikologische Eigenschaften**

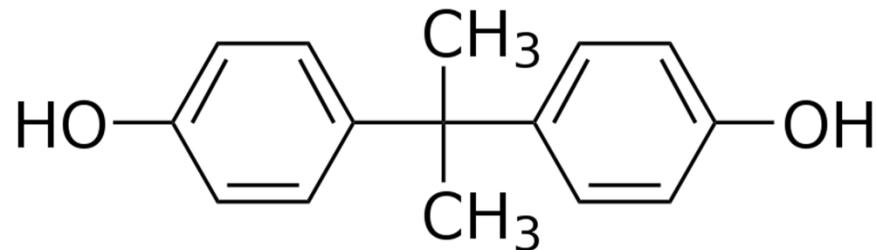
2. Phthalate: DEHP DBT BBP DIDP DINP

- **Struktur und Eigenschaften**
- **Einsatzgebiete und Anwendungen**
- **Humantoxikologische Eigenschaften**

3. Unterschiede und Gemeinsamkeiten

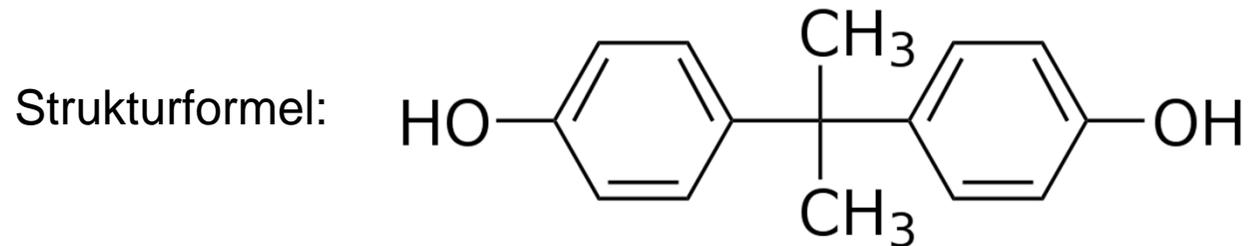
4. Gesichtspunkte für die Bewertung

BISPHENOL A



Bisphenol A - Struktur und Eigenschaften

Bei Raumtemperatur weißes Pulver



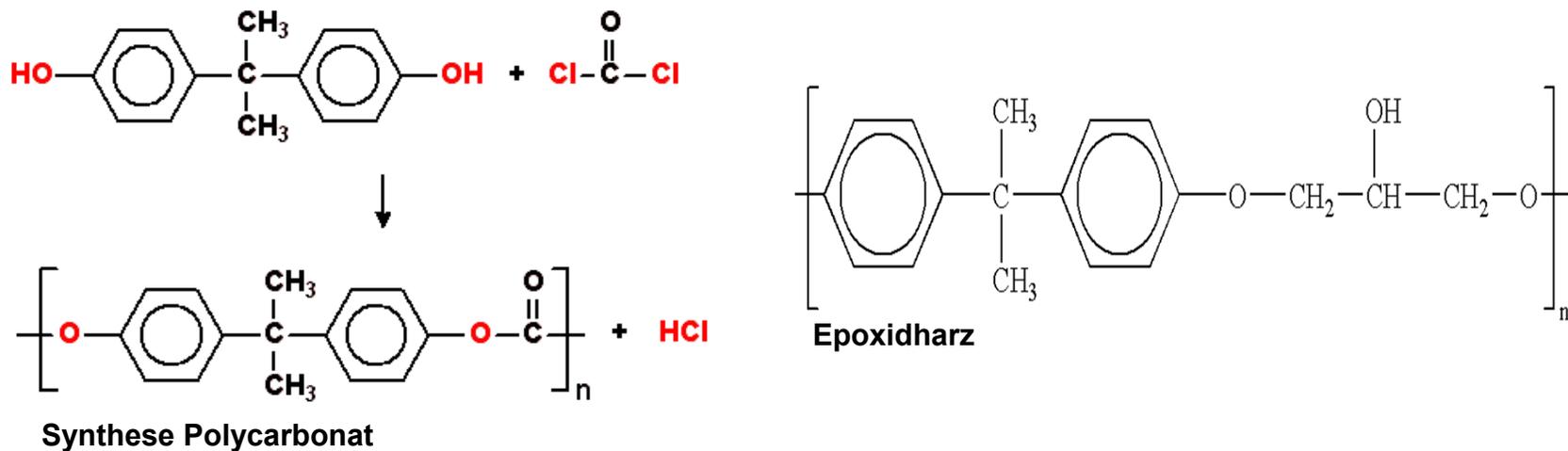
Summenformel: $C_{15}H_{16}O_2$



Systematischer Name: 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan

Gruppe der **Diphenylmethan-Derivate**
Gruppe der **Bisphenole**.

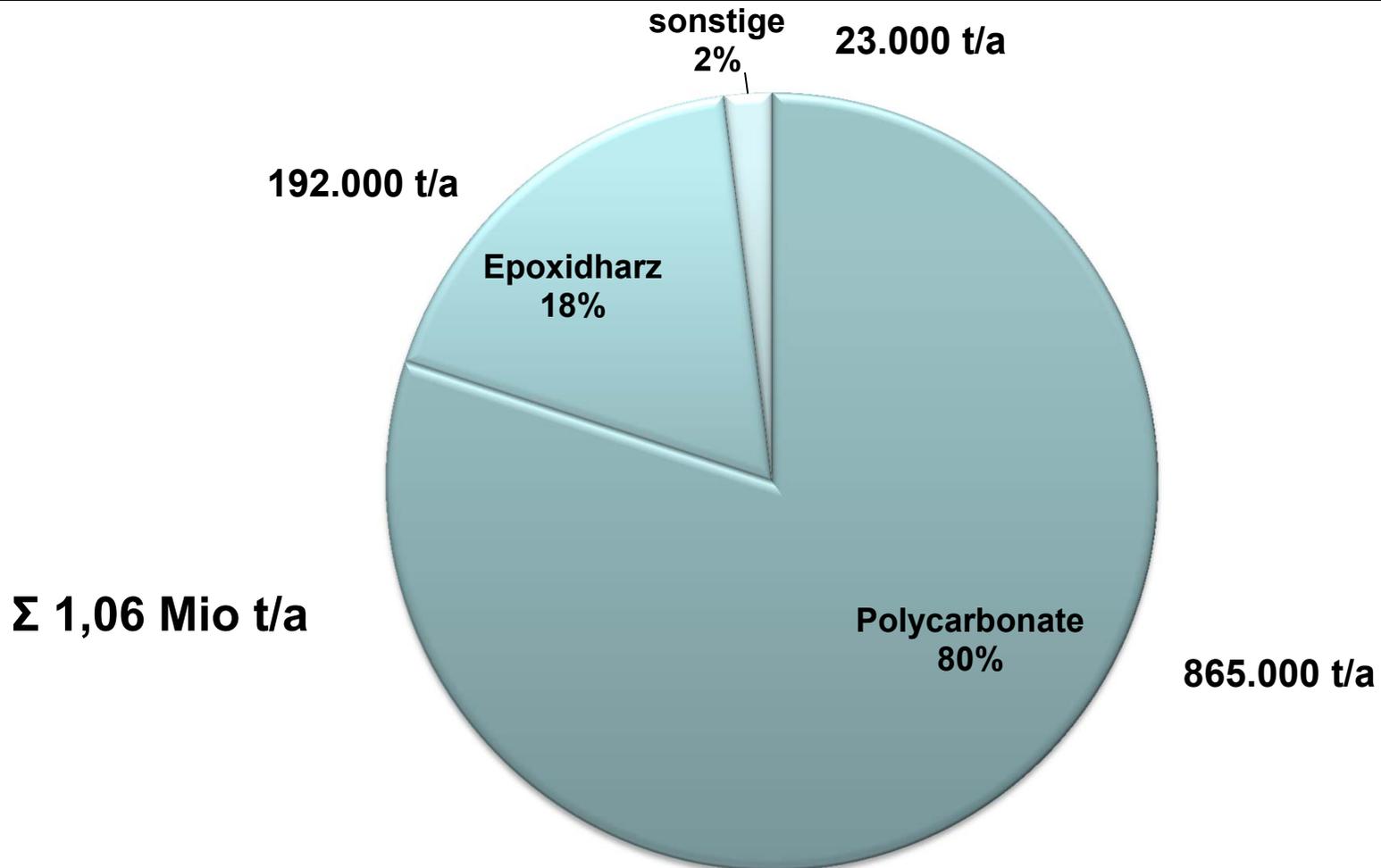
BPA dient vor allem als Zwischenprodukt bei der Synthese von polymeren Kunststoffen (z.B. Polycarbonate und Epoxidharzen). Weitere Einsatzgebiete: z.B. Herstellung von Flammschutzmitteln



- Als Copolymer chemisch fest mit dem Kunststoff verbunden
- Durch Zersetzungsreaktionen Freisetzung möglich.
- Andere Einsatzgebiete: z.T. reaktiv (chemisch gebunden), z.T. additiv (nicht chemisch gebunden).

Bisphenol A : hohe Einsatzmengen

Verwendung von Bisphenol A in der EU (2006)



Bisphenol A ist in vielen Alltagsgegenständen enthalten.



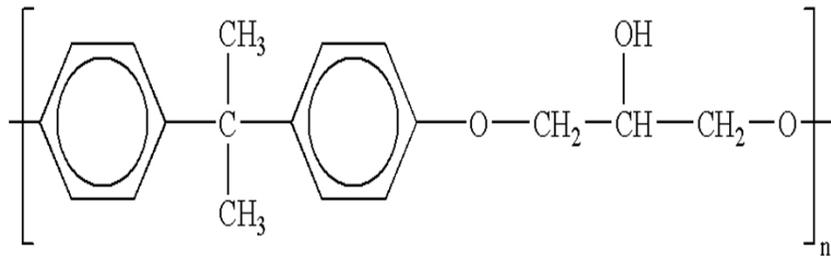
Aus diesen Produkten kann sich der Stoff lösen und vom Menschen aufgenommen werden.

Bisphenol A: Innenbeschichtung Konservendosen

Innenbeschichtung : häufig aus Epoxidharz

Aufgabe: Korrosionsschutz

Hydrolyse: Freisetzung von Bisphenol A,
Übergang in die Nahrung,
Aufnahme durch den Menschen.

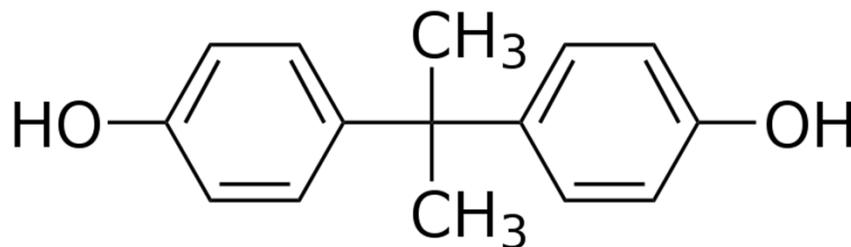


Thermopapiere sind Spezialpapiere, bei denen die direkte Übertragung von Hitze während des Drucks zu einer chemischen Reaktion und dadurch zu einer Schwärzung des Papiers führt.

Aufgabe Bisphenol A: Entwicklersubstanz

Der Anteil von Bisphenol A in Thermopapier liegt z.B. bei ca. 1 %

Da der Stoff hierbei nicht fest chemisch gebunden ist, erfolgt eine leichte Freisetzung.



Bisphenol A war einer der ersten synthetischen Stoffe, bei dem erkannt wurde, dass er das natürliche weibliche Sexualhormon Östrogen in der Wirkung nachahmen und in das menschliche Hormonsystem eingreifen kann.

- Einstufung als reproduktionstoxischer Stoff (Störung der Fortpflanzung)
- Hormonelle Wirksamkeit (Störung des Immunsystems) nachgewiesen.

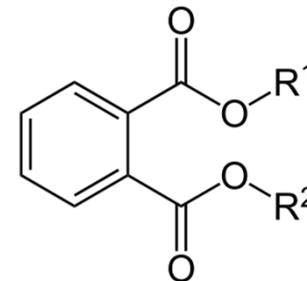
Risiko für die Gesundheit: Stoffeigenschaften + Expositionssituationen

Wie hoch ist das Risiko?



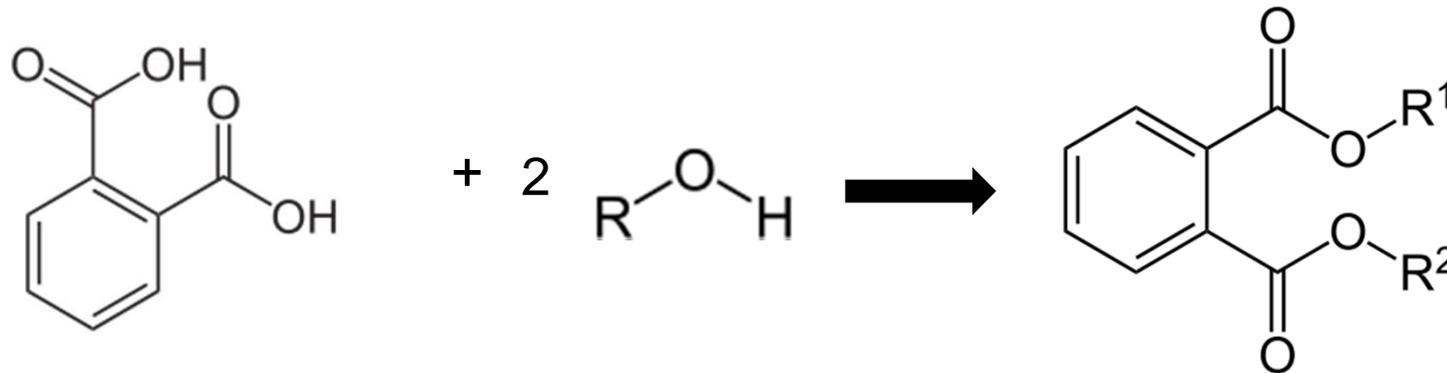
Arbeitsgruppe 1

PHTHALATE



Phthalate - Struktur und Eigenschaften

Phthalsäureester (Phthalate) sind Ester der Phthalsäure mit verschiedenen Alkoholen.



Stoffgruppe aus unterschiedlichen Verbindungen

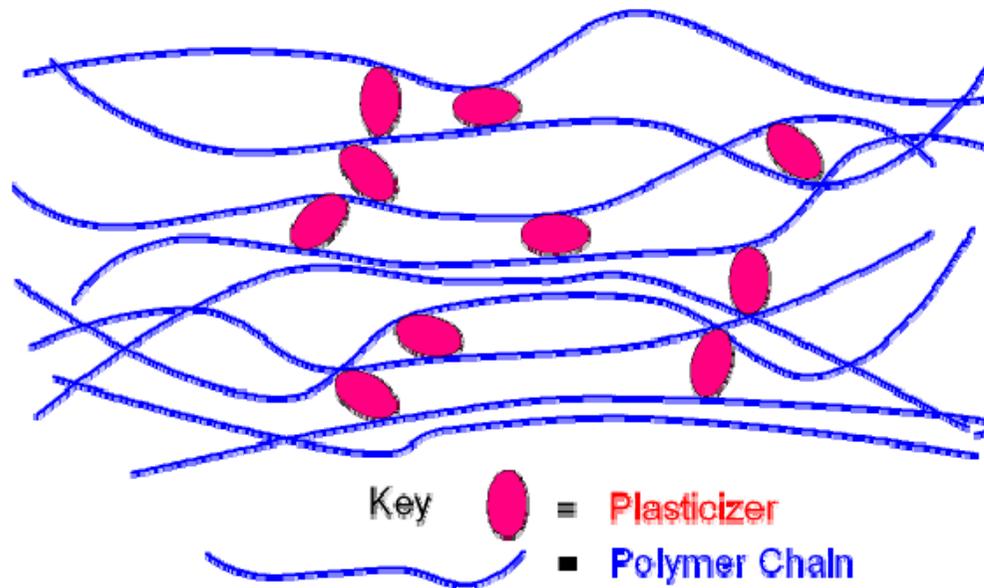
In der Regel:

- bei Raumtemperatur flüssig;
- schwerflüchtig
- Schlecht wasserlöslich, gut löslich in Fetten

Weichmacher: Stoffe, die einem Material beigemischt werden, um dieses geschmeidiger und elastischer zu machen.

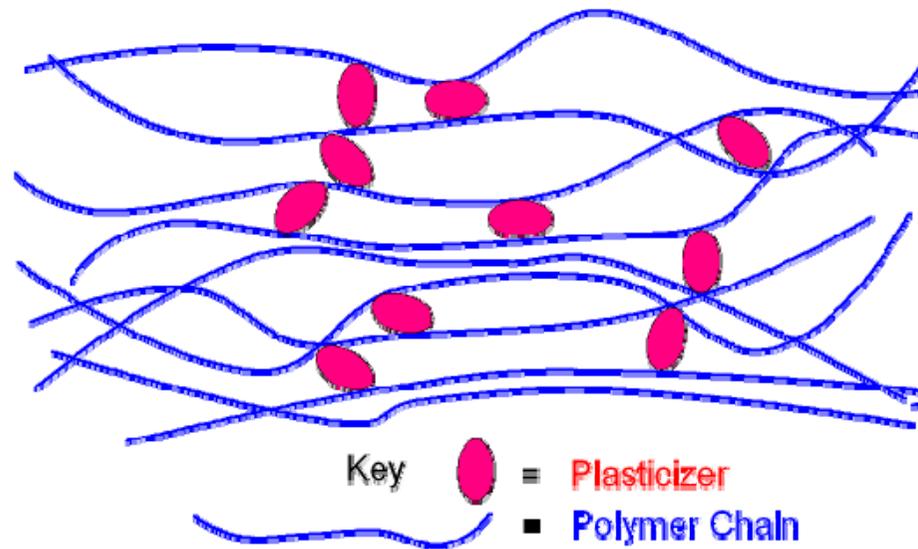
Sie lagern sich hierbei zwischen den Polymerketten ein, ohne eine feste chemische Bindung einzugehen.

Freisetzung durch Migration und Herauswaschen möglich.



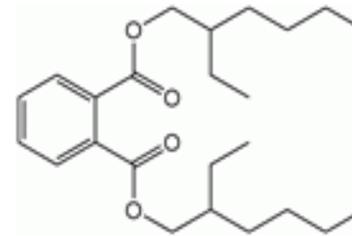
Kunststoffe mit Weichmachern: - Polyvinylchlorid (PVC)
- Polyurethane

Kunststoffe ohne Weichmacher: - Polyethylen
- Polypropylen

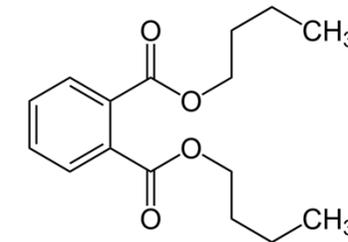


Die 5 mengenmäßig wichtigsten Phthalate

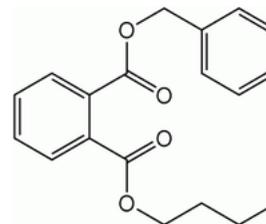
- Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)



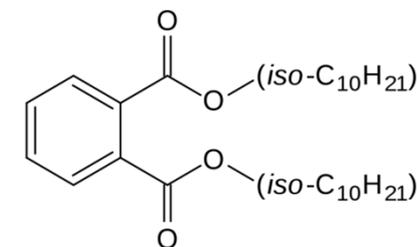
- Dibutylphthalat (DBP)



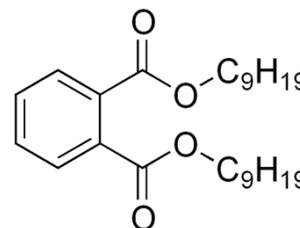
- Benzylbutylphthalat (BBP)



- Di-,isodecyl“-phthalat (DIDP)



- Di-,isononyl“-phthalat (DINP)



Von den in Westeuropa produzierten rund 1 Mio. Tonnen Phthalaten werden ca.90% für die Produktion von Weich-PVC eingesetzt.

Produkte aus Weich-PVC bestehen durchschnittlich aus 30-35% aus Weichmachern

Dabei werden Mischungen verschiedener Phthalate eingesetzt

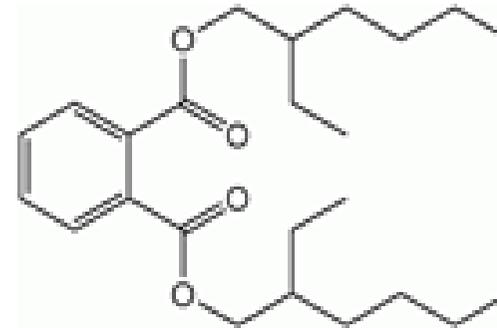
Die größten Endnutzer des Weich-PVC sind

- Bauindustrie (Kabel, Fußbodenbeläge, etc.)
- Elektro- und Kabelindustrie (Ummantelung von Kabeln und Leitungen)
- Automobilbau (Unterbodenschutz, Innenraumverkleidungen, ect.)
- Sport- und Freizeitartikel



Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

Strukturformel:



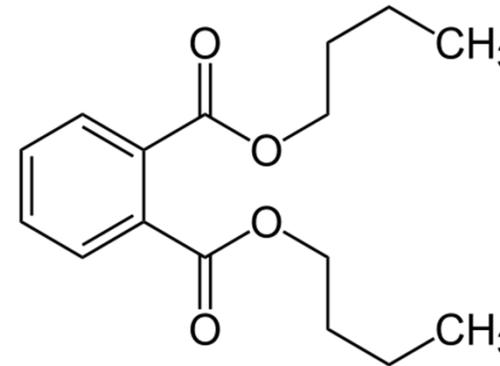
Ester der Phthalsäure und 2-Ethyl-Hexanol.

1999 lag der Verbrauch in Westeuropa bei ca. 460.000 t.
Dies entsprach ca. 42% des gesamten Weichmacherverbrauchs.

Der Anteil sank im Jahr 2004 auf 22%.

Dibutylphthalat (DBP)

Strukturformel:



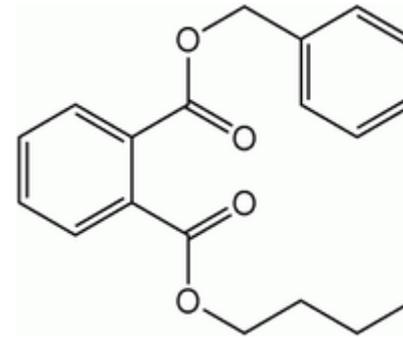
Ester der Phthalsäure und 1-Butanol

DBP wird hauptsächlich als Weichmacher für PVC und als Absorbens (Waschflüssigkeit) zur Reinigung von Gasgemischen und organischen Verbindungen eingesetzt.

1998 wurden fast 26.000 Tonnen DBP in Europa produziert.

Benzylbutylphthalat (BBP)

Strukturformel:

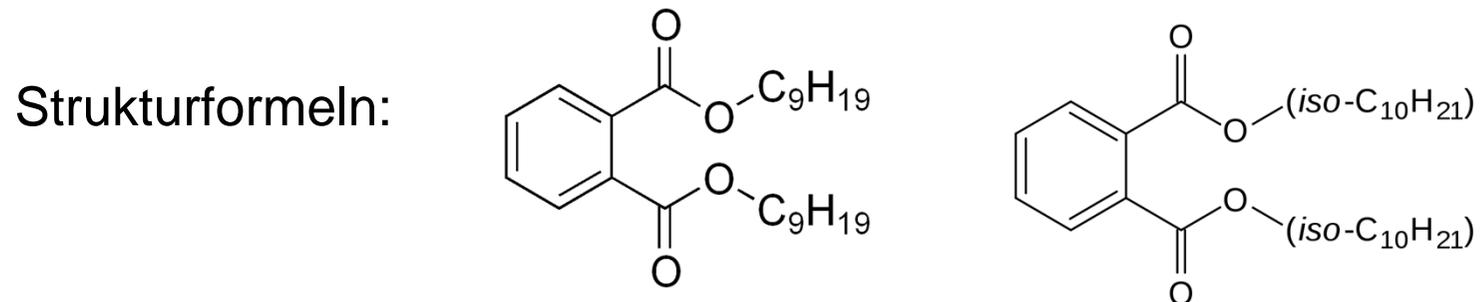


Hergestellt wird Benzylbutylphthalat aus dem Monobutylester der Phthalsäure und Benzylchlorid.

Die Hauptanwendung erfolgt als Weichmacher in verschiedenen Kunststoffen, v.a. in der PVC-Industrie. Ansonsten wird es bei Klebstoffen, Farben und Lacken eingesetzt.

Der Verbrauch in Europa lag 2004 bei fast 19.500 Tonnen.

Di-, „isononyl“ Phthalat (DINP) und Di-, „isodecyl“ Phthalat (DIDP)



DINP und DIDP sind jeweils Isomerengemische.

DINP ist ein Gemisch aus Estern der o-Phthalsäure mit C⁸-C¹⁰ Alkylalkoholen (C⁹-reich).

Bei DIDP handelt es sich um ein Gemisch aus Estern der o-Phthalsäure mit C⁹-C¹¹ Alkylalkoholen (C¹⁰-reich).

Schwer flüchtige organische Verbindungen (SVOC)

Freisetzung aus Produkten nicht kurzfristig, sondern über lange Zeit

Weitere Freisetzung durch Auswaschung und Abrieb von Kunststoffpartikeln

Anlagerung nach Freisetzung an Partikel (u.a. Hausstaub)

Lebensmittel: Übergang aus der Verpackung in das Lebensmittel aufgrund guter Fettlöslichkeit



DEHP, DBP, BBP, DIBP:

Reproduktionstoxische Wirkung nachgewiesen

Wegen fortpflanzungsgefährdender Eigenschaften von DEHP ersetzte die Industrie in den vergangenen Jahren DEHP teilweise durch DINP und DIDP.

DINP, DIDP:

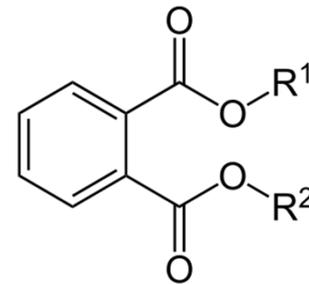
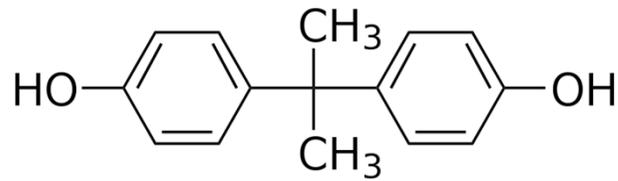
Verdacht auf starke Anreicherung in der Umwelt

Risiko für die Gesundheit: Stoffeigenschaften + Expositionssituationen

Wie hoch ist das Risiko?



Arbeitsgruppe 2



Struktur:

BPA:	Diphenylmethan-Derivat,	Einzelstoff
Phthalate:	Phthalsäure- Derivate,	Stoffgruppe

Verwendung:

BPA:	v.a. Zwischenprodukt für Kunststoffsynthese
Phthalate:	v.a. Bestandteil von Kunststoffen

Bindungsart:

BPA:	im Harz: chemisch („kovalent“) gebunden
Phthalate:	im Kunststoff: eingelagert, keine kovalente Bindung

Humantoxikologische Eigenschaften:

Toxikologisches Profil für jeden Stoff individuell.

Struktur:

Organische Verbindungen

Verwendung:

Vielfältige Produkte für den privaten Gebrauch

Bindungsart:

Freisetzung aus den Gegenständen möglich (Hydrolyse, Migration)

Humantoxikologische Eigenschaften:

- Nationale und europäische Beschränkungen für einige der Stoffe in Kraft

Gemeinsame Exposition von Mensch und Umwelt

Gemeinsam Gesichtspunkte für die Bewertung

Wie hoch ist das Risiko?



Arbeitsgruppe 2

Risiko für die Gesundheit: Stoffeigenschaften + Expositionssituationen

Wie hoch ist das Risiko?



Arbeitsgruppe 1,2

Exposition: Berührung, Kontakt
Expositionssituation: Umstände, unter denen es zu einem Kontakt und ggf. zu einer Aufnahme des Stoffes kommt.

Wie hoch? Aufgenommene Mengen
Wie? Aufnahmewege (oral (Mund), inhalativ (Atem), dermal (Haut))
Wie lange? Dauer der Expositionen
Wer? Exponierte Gruppen (z.B. Erwachsene, Kinder, ältere Menschen)
Wann? Entwicklungsphasen

Gleichzeitige Aufnahme eines Stoffes über mehrere Wege?
Gleichzeitiger Kontakt gegenüber mehreren Stoffen?

Unterschiede in der **Toxikokinetik** (Aufnahme, Umwandlung, Verbleib) und in der **Toxikodynamik** (Wirkung) von Schadstoffen



Kinder sind **keine** kleinen Erwachsenen, sondern oft empfindlicher.

Unterschiede u.a.:

- Wesentlich höhere Aufnahme an Nahrungsmitteln, höheres Atemvolumen
- Blut-Hirn-Schranke: anfangs durchlässiger, Anpassung an Erwachsenen-Niveau nach 6 Monaten
- Enzymatischer Fremdstoffabbau anfangs oft noch unvollständig (Reifung Enzymsysteme, Cytochrom P450, UDP-Glucuronyltransferase u.a.)
- Ausscheidungsrate (Clearance) über Leber und Niere: anfangs geringer
- Intensive Organentwicklung: in der Regel höhere Störanfälligkeit Nervensystem, Immunsystem, Reproduktionsorgane, Atemtrakt, Zähne und Knochen.

Siehe: Berücksichtigung der Risikogruppe Kind bei der Ableitung gesundheitsbezogener Umweltstandards. Umweltbundesamt, FKZ 201 61 215, 2002

Unterschiede in der Expositionssituation



Kinder zeigen alters- und entwicklungsbedingt besondere Aktivitäts- und Verhaltensmuster

- Intensive Hand-zu-Mund-Aktivität in den ersten beiden Lebensjahren
- Intensive Hautexposition durch Spielverhalten
- Höheres Atemvolumen
- Umgang mit kinderspezifischen Gegenständen (Spielzeug)
- Unterschiede in der Nahrungszusammensetzung und Nahrungsmenge

Dies ist bei der Beurteilung der Expositionssituationen zu berücksichtigen.