

Dette er den anden artikel i serien om bromerede flammehæmmere.

Naturens egne bromerede flammehæmmere

Bromerede flammehæmmere ophobes i miljøet og skaber alvorlige sundhedsmæssige problemer, men nogle har været der altid

Af Carsten Christophersen, carsten@kiku.dk

Havets dyr og planter danner store mængder halogenerede forbindelser, og nogle er kemisk set meget nært beslægtede med de industrielle bromerede flammehæmmere, BFR. Det har de gjort i umindelige tider, og der er øjensynligt ikke sket ubodelig skade ved det.

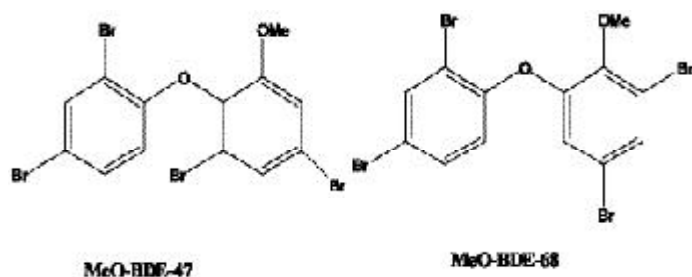
Nogle er naturstoffer

Undersøgelser af spæk fra en død hval, strandet ved False Cope i Virginia USA, kulminerede, efter seks måneders hårdt arbejde i laboratoriet, i to bromerede diphenylethere. Begge forbindelser har også en methoxygruppe i molekylet, men den kan være sat ind af hvalens stofskifte.

Hvad adskiller nu et naturstof fra en syntetisk forbindelse? De industrielle BFR'er er syntetiseret ud fra jordolie. Indholdet af den radioaktive isotop ^{14}C i olien er næsten nul, fordi den er så gammel og halveringstiden for carbon-14 kun er ca. 6.000 år.

Til alles overraskelse viser det sig, at de to stoffer fra hvalspækket har det samme carbon-14-indhold som nutidige dyr og planter.

Ud fra 10 kg hvalspæk blev de to MeO-PBDE'er isoleret. Carbon-14-analysen, der blev udført på 0,35 og 0,63 mg, viser med sikkerhed, at forbindelserne ikke stammer fra industrien, men tværtimod er rigtige naturstoffer.



De to naturlige BDE'er fra hvalspæk. MeO-BDE-68 er tidligere fundet i grønalgene *Cladophora fascicularis* og også i en søhare *Aplysia dactylomela*, der lever af algen.

MeO-BDE-47 er også fundet i Østersøen. Den tilsvarende forbindelse, blot uden methylgruppen, kendes fra en marin svamp.

De fleste er syntetiske

I modsætning til de naturlige PBDE'er fra marine dyr og planter findes de industrielle PBDE'er overalt. De kan påvises i vores omgivelser, i vores føde og i os selv. I blod, modermælk og væv er indholdet steget eksponentielt med en faktor ~ 100 i løbet af de sidste 30 år. Det betyder, at mængden fordobles hvert 5. år.



Foto: Steen Dragø Andersen

Havets dyr og planter danner store mængder halogenerede forbindelser. Nogle af disse er nært beslægtede med de industrielle bromerede flammehæmmere.

Som forventeligt er niveauet hos amerikanere (~ 35 ng/g fedt) langt over europæeres (~ 2 ng/g fedt). Det afspejler bl.a., at Amerika og Canada bruger 7.100 tons penta-BDE årligt, hvilket svarer til 95% af den globale produktion. Amerikanske fisk har ~ 10 gange højere indhold end europæiske, og æg fra sølv-måger fra De Store Søer på grænsen mellem USA og Canada har nu ~ 7.000 ng/g fedt, der doubles hvert ~ 3 . år. Til sammenligning har stærkt forurenede fugleæg fra Sverige ~ 2.000 ng/g fedt med en doublingstid på ~ 6 år.

Selvom niveauet endnu er lavt i marine pattedyr fra arktisk Canada (~ 5 ng/g fedt), så vokser også disse værdier eksponentielt med en doublingstid på ~ 7 år. Marine pattedyr fra andre områder har værdier på ~ 1.000 ng/g fedt, og de fordobles hvert ~ 5 . år.

Hvad med forsigtighedsprincippet?

Forsigtighedsprincippet slår fast, at når der er begrundet mistanke om kemikaliers skadelige virkninger, så skal anvendelse forbydes, indtil virkningerne kendes.

Sverige, der er et foregangsland mht. undersøgelser af BFR, har som mål helt at udfase dem alle. Det har ført til, at indholdet i modermælk fra svenske kvinder, som det første eksempel nogensinde, er for nedadgående.

I modsætning til dette opmuntrende resultat viser en undersøgelse af modermælk fra en færøsk kvinde, der ofte spiser fisk

PBDE erstatter farligt PBB

Før 1970'erne blev der industrielt produceret store mængder polybromerede biphenyl-er. Så demonstrerede et dramatisk uheld stoffernes giftige virkninger. En sæk flammehæmmere (PBB) blev ved en fejltagelse blandet i foder til køer. Det resulterede i syge eller døde husdyr, forgiftet mælk, alvorlige helbredsproblemer for folk i Michigan og store økonomiske tab.

En undersøgelse, hvor mink blev fodret med kød fra de forgiftede dyr, resulterede i dødelige eller svære forgiftninger hos minkene.

Konklusionen er, at PBB omdannes til mere giftige forbindelser ved metabolisering, dvs. kød fra forgiftede dyr er farligere at spise end en tilsvarende mængde PBB. Så blev PBDE'erne populære, lige som PBB'erne blev da de chlorerede biphenyl-er blev forbudt. Historien gentager sig – men hvad har vi lært?

PBDE findes i flere udgaver

Selvom der findes 209 forskellige bromerede diphenylethere, så markedsføres der kun tre forskellige blandinger (PBDE). Det er decabromdiphenylethere (DBDE), octabromdiphenylethere (OBDE) og pentabromdiphenylethere (pentaBDE). De tekniske varer dannes ved bromering af diphenylether.

I EU er alle enten totalt forbudt eller på vej ud. De bromerede diphenylethere navngives som numre i en rækkefølge af navne opstillet efter en modificeret IUPAC-nomenklatur. F.eks. er BDE-209 den sidste i rækken, nemlig decabromdiphenylether.

den og undgår at bruge de bromerede forbindelser. Svenske Ikea har ikke ført varer med disse de sidste 5 år.

Kilder

Linda S. Birnbaum og Daniele F. Staskal *Environmental Health Perspectives* 2004, Bind 112 side 9-17. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? Den globale bromproduktion er angivet en faktor 10 for høj.

Emma L. Teuten, Li Xu og Christopher M. Reddy *Science* 2005, Bind 307, side 917-920. Two Abundant Bioaccumulated Halogenated Compounds Are Natural Products.

Ronald A. Hites *Environmental Science & Technology* 2005, Bind 38 side 945-956. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations.

Forkortelser:

BFR: Bromerede flammehæmmere (brominated flame retardants)

PBB: Polybromeret biphenyl

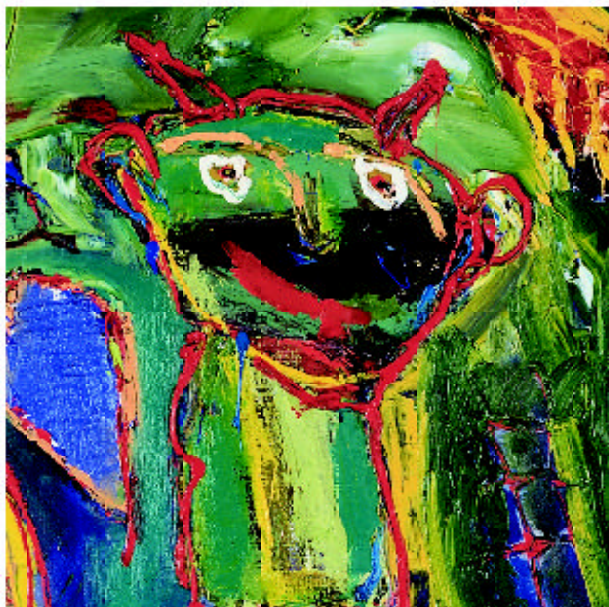
PBDE: Polybromeret diphenylether

og hval, et væld af kendte og ukendte bromforbindelser. Nogle er syntetiske, mens andre nok er naturstoffer. Alle disse forbindelser bliver hverdagskost for spædbarnet.

Hvis det, som kraftigt antydtes, viser sig, at metaboliserede forbindelser er mere skadelige end de oprindelige industrikemikalier, så er der grund til at råbe vagt i gevær.

Undersøgelser over toksicitet kan i så fald være blevet udført på de forkerte stoffer. Det skyldes, at de fleste data stammer fra cellekulturer og andre *in vitro*-præparationer. Her optræder de omdannede forbindelser ikke nødvendigvis, da de ofte dannes i leveren.

Dele af industrien er ved at tage konsekvensen af usikkerhe-



Kunstner Bjørn Bjørnholt

Kan man beskytte sin investering i forskning og udvikling?

- Kan man tjene penge på at have patenter?
- Patenterer dine internationale konkurrenter i dit marked?
- Kan man sælge et produkt uden konkurrence?

Ring til os for et uforpligtende møde - vi synes det er sjovt at gøre vores kunder rigel

Kontakt:

Peter Horn Møller, tlf. 33 63 93 28, phm@pv.dk

Plougmann & Vingtoft

intellectual property consulting

København: Plougmann & Vingtoft, Suncrøgsgade 9, P.O. Box 831, 2100 København Ø, Tlf. 33 63 93 00, Fax 33 63 96 00, e-mail pv@pv.dk
Århus: Plougmann & Vingtoft, Aroskaerden, Åboulevarden 23, P.O. Box 49, 8100 Århus C, Tlf. 37 32 18 00, Fax 33 63 96 00, e-mail pv@pv.dk
www.pv.dk

