

Bestimmung polybromierter Diphenylether in Kunststoffen und Untersuchungen zum Emissionsverhalten

von der Fakultät III
– Prozesswissenschaften –
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Lebensmittelchemikerin
Meike Bergmann
aus Berlin

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23. Oktober 2006

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. W. Rotard
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. L. W. Kroh
Berichter:	Dr.-Ing. O. Jann

Berlin 2007

D 83

Die vorliegende Arbeit entstand an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Impressum

BAM-Dissertationsreihe - Band 20

**Bestimmung polybromierter Diphenylether in Kunststoffen
und Untersuchungen zum Emissionsverhalten**

2007

Herausgeber:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2007 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Verlag und Vertrieb:

Wirtschaftsverlag NW

Verlag für neue Wissenschaft GmbH

27568 Bremerhaven

Telefon: +49 471 94544-0

Telefax: +49 471 94544-77

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-86509-629-6

ZUSAMMENFASSUNG

Meike Bergmann

Bestimmung polybromierter Diphenylether in Kunststoffen und Untersuchungen zum Emissionsverhalten

Polybromierte Diphenylether (PBDE) sind Flammschutzmittel, die in verschiedensten Produkten aus Kunststoff eingesetzt werden, um deren Entflammbarkeit herabzusetzen. Um den Eintrag in die Umwelt zu reduzieren, wurde die Anwendung von zwei PBDE-Kongeneren (penta- und octabromierte PBDE) im Rahmen der Richtlinie 2003/11/EG beschränkt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren zum Nachweis dieser PBDE in polymeren Produkten entwickelt. Es sieht eine Soxhletextraktion gefolgt von einer quantitativen Bestimmung der PBDE mittels GC/MS vor. Das Verfahren wurde positiv in einem internationalen Ringversuch mit 18 Teilnehmern und durch die Untersuchung von Realproben beurteilt. Als Screeningverfahren insbesondere für die Routineanalytik eignet sich zudem eine Messung mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA), wobei hier berücksichtigt werden muss, dass aufgrund der Vielzahl möglicher Bromquellen im Produkt die Wahrscheinlichkeit für falsch positive Ergebnisse sehr hoch ist.

Dieses Verfahren dient zudem zur Charakterisierung von Modellpolymeren für die Untersuchung von PBDE-Emissionsraten unter unterschiedlichen äußeren Einflüssen. Die Untersuchungen hierzu erfolgte dynamisch im Emissionsprüfkammern unter Anreicherung auf Polyurethanschäume, welche mittels Soxhletextraktion und GC/MS untersucht wurden.

Es konnte unter idealisierten Normbedingungen ein Emissionsprofil beobachtet werden, dass sich in vier verschiedene Phasen (Konzentrationsanstieg, Konzentrationsmaximum, Abfall der Konzentration und Gleichgewichtszustand) unterteilen lässt. Die Erhöhung der Temperatur von 23 °C auf 60 °C führte zu einer exponentiellen Erhöhung der Emissionsrate. Zudem konnte gezeigt werden, dass der UV-Anteil des durch Fensterglas gefilterten Tageslichtes sowohl in der Luft der Emissionskammer als auch im Polymer zu Veränderungen der PBDE-Zusammensetzung führt.

Aus den ermittelten Emissionsraten wurden theoretische Innenraumluftkonzentrationen berechnet, welche jedoch weit unter den toxikologisch relevanten PBDE-Konzentrationen liegen. Jedoch kann eine Belastung der Luft zu einer Anreicherung der PBDE in anderen Materialien (z.B. Staub) führen.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIEL	13
2	GRUNDLAGEN.....	15
2.1	FLAMMSCHUTZMITTEL	15
2.1.1	Allgemeines	15
2.1.2	Hauptgruppen der Flammschutzmittel.....	16
2.1.3	Wirkungsweise von Flammschutzmitteln	17
2.1.4	Bromierte Flammschutzmittel	19
2.1.5	Polybromierte Diphenylether	20
2.1.5.1	PENTA-BDE.....	21
2.1.5.2	OCTA-BDE.....	22
2.1.5.3	DECA-BDE.....	22
2.2	UMWELTRELEVANZ DER PBDE	24
2.2.1	Toxizität der PBDE	24
2.2.1.1	Toxische Wirkung	24
2.2.1.2	PENTA-BDE.....	27
2.2.1.3	OCTA-BDE.....	28
2.2.1.4	DECA-BDE.....	29
2.2.2	Umweltdaten.....	30
2.3	GESETZLICHE SITUATION DER PBDE	34
2.4	METHODEN ZUR BESTIMMUNG VON PBDE AUS POLYMEREN	37
2.4.1	Methoden unter Auflösen der Polymermatrix	38
2.4.2	Methoden mittels Fest-Flüssig-Extraktion	38
2.4.3	Screeningverfahren	40
2.4.3.1	Röntgenfluoreszenzanalyse.....	41
2.4.3.2	Screening mittels Thermodesorption im Trockenschrank	41
2.5	EMISSIONSMESSUNGEN VON SCHWERFLÜCHTIGEN ORGANISCHEN SUBSTANZEN AUS PRODUKTEN	42
2.6	EMISSIONSMESSUNGEN UNTER TEMPERATURERHÖHUNG.....	45
2.7	LICHTBEDINGTE DEBROMIERUNG VON DECA-BDE	46
3	ÜBERBLICK ÜBER DIE DURCHGEFÜHRTEN UNTERSUCHUNGEN.....	47
4	GC/MS-METHODE ZUR BESTIMMUNG VON PBDE	49
4.1	AUSWAHL DER PBDE-ISOMERE UND VON CHARAKTERISTISCHEN MASEN	49
4.2	KALIBRIERFUNKTIONEN UND VERFAHRENSKENNDATEN	50

4.3 ÜBERPRÜFUNG AUF LINEARITÄT DER KALIBRIERUNGEN 51

4.4 ÜBERPRÜFUNG DER VARIANZENHOMOGENITÄT IM ARBEITSBEREICH 52

4.5 REPRODUZIERBARKEIT DES GC/MS-SYSTEMS 53

4.6 NACHWEIS- UND BESTIMMUNGSGRENZE DER MESSUNGEN IN DEN EPK 54

5 UNTERSUCHUNGEN ZUR ENTWICKLUNG

EINES ANALYSEVERFAHRENS FÜR PBDE IN POLYMEREN 55

5.1 ZUSAMMENSETZUNG DER TECHNISCHEN PBDE-PRODUKTE 55

5.1.1 Zusammensetzung PENTA-BDE 55

5.1.2 Zusammensetzung OCTA-BDE 56

5.1.3 Zusammensetzung DECA-BDE 56

5.2 SCREENING-VERFAHREN 57

5.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) 57

5.2.1.1 Bestimmung der Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit 58

5.2.2 Screening mittels Thermodesorption im Trockenschrank 60

5.2.2.1 Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze 61

5.2.2.2 Ermittlung des Einflusses der Probenbeschaffenheit 61

5.2.2.3 Ermittlung der Nachweisempfindlichkeit 62

5.3 PROBENVORBEREITUNG UND -HOMOGENISIERUNG 62

5.3.1 Schwingmühle 63

5.3.2 Zentrifugalmühle 64

5.3.3 Vergleich der Schwing- und Zentrifugalmühle bei der Zerkleinerung von Polymeren 64

5.4 PROBENEXTRAKTION 65

5.4.1 Berechnung der Wiederfindung (Extraktionsausbeute) 66

5.4.2 Auswahl der Extraktionsmittel 66

5.4.3 Soxhletextraktion 67

5.4.3.1 Auswahl des Extraktionsmittels 67

5.4.3.2 Optimierung der Extraktionszeit 68

5.4.3.3 Überprüfung der Vollständigkeit der Extraktion 69

5.4.3.4 Extraktionsausbeute in Abhängigkeit vom Polymer 69

5.4.3.5 Zusammenfassung Soxhletextraktion 70

5.4.4 Extraktion im Ultraschallbad 70

5.4.4.1 Optimierung des Extraktionsmittels 70

5.4.4.2 Optimierung der Extraktionszeit 71

5.4.4.3 Optimierung der Anzahl der Extraktionszyklen 72

5.4.4.4 Einfluss einer Quellzeit 73

5.4.4.5 Extraktionsausbeute in Abhängigkeit von der Polymerart 74

5.4.4.6	Zusammenfassung Extraktion im Ultraschallbad.....	75
5.4.5	Extraktion mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE).....	75
5.4.5.1	Optimierung des Extraktionsmittels	75
5.4.5.2	Optimierung der Extraktionstemperatur.....	75
5.4.5.3	Optimierung der statischen Extraktionszyklen.....	76
5.4.5.4	Überprüfung der Vollständigkeit der Extraktion	76
5.4.5.5	Zusammenfassung ASE	76
5.4.6	Vergleich der verschiedenen Extraktionsmethoden - Zusammenfassung.....	77
5.5	PROBENAUFREINIGUNG.....	78
5.6	ZUSAMMENFASSUNG DES ANALYSEVERFAHRENS	79
5.7	METHODENVALIDIERUNG DES PRÜFVERFAHRENS	80
5.7.1	Überprüfung auf Matrixeinflüsse.....	80
5.7.2	Überprüfung auf Matrixeinflüsse (Clean-up mittels Minikieselgelsäule).....	83
5.7.3	Bestimmung der Wiederholstandardabweichung.....	83
5.7.4	Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze.....	84
5.7.5	Ermittlung der Präzision	85
5.8	ANWENDUNG DES ANALYSEVERFAHRENS AN AUSGEWÄHLTEN PROBEN.....	87
5.8.1	Stoffe, Textilien und Dämmschaum.....	87
5.8.2	Elektroprodukte.....	88
5.8.3	Abfälle aus der Verwertung von Elektronikkleingeräten.....	91
5.8.4	Auswertung der RFA-Daten	92
6	EMISSION VON PBDE AUS POLYMEREN	95
6.1	EMISSIONSMESSUNGEN IN EINER 0,023 M ³ -EPK.....	97
6.1.1	Ziele der Versuche und Versuchsdurchführung	97
6.1.2	Ergebnisse und Diskussion	99
6.1.2.1	Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsrate.....	99
6.1.2.2	Berechnung der flächenspezifischen Emissionsrate SER _a (t).....	102
6.1.2.3	Abschätzung der realen Innenraumluftkonzentration	104
6.1.2.4	Emissionsverhalten einer mit OCTA-BDE flammgeschützten ABS-Platte	106
6.2	EMISSIONSMESSUNGEN IN EINER 0,0007 M ³ -EPK UNTER TEMPERATURERHÖHUNG (60 °C).....	108
6.2.1	Ziele der Versuche und Versuchsdurchführung	108
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion	109
6.2.2.1	Temperaturabhängigkeit der Emissionsrate	109
6.2.2.2	Bilanzierung der gefundenen PBDE-Konzentrationen	113
6.2.2.3	Schlussfolgerungen der Untersuchungen unter Temperaturerhöhung	114

6.2.2.4	Berechnung der Flächenspezifischen Emissionsraten	114
6.2.2.5	Emission höherbromierter PBDE (ab HexaBDE-Isomere) bei 60 °C.....	115
6.3	EINFLUSS VON TAGESLICHT AUF DIE EMISSION	
	UND DIE ZUSAMMENSETZUNG VON PBDE IN POLYMEREN.....	117
6.3.1	Simulation der Beleuchtung (UV-Anteil) eines Büroraums.....	118
6.3.2	Emissionsmessungen unter Einfluss von UV-Licht	121
6.3.2.1	Ziele der Versuche und Versuchsdurchführung.....	121
6.3.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	122
6.3.3	Materialveränderungen unter Einfluss von UV-Licht	125
6.3.3.1	HIPS/DECA-BDE	125
6.3.3.2	ABS/PENTA-BDE.....	128
6.3.3.3	Irreversibel Einbindung von PBDE in die Polymermatrix.....	129
7	EXPOSITIONSABSCHÄTZUNG – TOXIKOLOGISCHE BEWERTUNG	133
7.1	BERECHNUNG DER TOLERIERBAREN KONZENTRATION (TC)	133
7.2	TOXIKOLOGISCHE BEWERTUNG.....	134
8	ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION	137
9	MATERIAL UND METHODEN	144
9.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN UND MATERIALIEN	144
9.2	BETRIEBSPARAMETER UND –MITTEL DER ANALYTIK.....	145
9.2.1	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	145
9.2.2	Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)	146
9.3	POLYMER-MASTERBATCH MIT DEFINIERTEN PBDE-GEHALTEN	146
9.3.1	Herstellung der Masterbatch.....	146
9.3.2	Spezifikationen und Hersteller der verwendeten Polymere.....	147
9.3.3	Zusammensetzung der Polymer-Masterbatch.....	148
9.4	REFERENZMATERIAL ZUR DURCHFÜHRUNG DES RINGVERSUCHS	148
9.5	REFERENZMATERIAL ZUR DURCHFÜHRUNG DER EMISSIONSMESSUNGEN	149
9.6	ERSTELLUNG DER KALIBRIERFUNKTIONEN.....	150
9.7	TROCKENSCHRANKSCREENING (TS-SCREENING)	151
9.8	SCHWINGMÜHLE (MM 301 FA. RETSCH)	152
9.9	ZENTRIFUGALMÜHLE (ZM 1000 FIRMA RETSCH, SIEBEINSATZ 500 µM).....	153
9.10	SOXHLETEXTRAKTION	154
9.11	EXTRAKTION IM ULTRASCHALLBAD	154

9.12	BESCHLEUNIGTE LÖSUNGSMITTELEXTRAKTION (ASE)	155
9.13	MINIKIESELGELSÄULE	155
9.14	EMISSIONSMESSUNGEN	156
9.14.1	Probenahme über PU-Schäume	156
9.14.2	0,023 m ³ -EPK (s. Abb. 9.6)	157
9.14.3	0,0007 m ³ -EPK (Purge-and-trap, 500 mL Vierhalskolben) (s. Abb. 9.7)	158
9.14.4	0,009 m ³ -EPK mit UV-Licht-Bestrahlung (s. Abb. 9.9).....	159
10	LITERATURVERZEICHNIS	160
11	ANHANG	173
11.1	NUMMERIERUNG DER PBDE NACH BALLSCHMITER 1980	173
11.2	ZUSAMMENSETZUNG DER TECHNISCHEN PRODUKTE.....	177
11.3	OPTIMIERUNG DER PARAMETER DER SCHWINGMÜHLE	180
11.4	MASSENSPEKTREN DER UNTERSUCHTEN PBDE-ISOMERE	181
11.5	MASSENSPEKTREN DER VERWENDETEN INTERNEN STANDARDS	185
11.6	KALIBRIERUNGEN UND VERFAHRENSKENNDATEN (EXEMPLARISCH)	186
11.7	CHROMATOGRAMME DER TECHNISCHEN PRODUKTE	187

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abkürzungen der Isomere und Kongenere der Polybromierten Diphenylether s. Anhang 11.1

$^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-Tetrabromdiphenylether
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
AC	Albemarle Corporation
ADI	Acceptable daily intake
ASE	Accelerated Solvent Extraction – beschleunigte Lösungsmittlextraktion
CB209	Decachlorbiphenyl
DBOFB	4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl
DE-60F	Technisches PENTA-BDE Produkt der Fa. Great Lakes
DE-71	Technisches PENTA-BDE Produkt der Fa. Great Lakes
DE-79	Technisches OCTA-BDE Produkt der Fa. Great Lakes
DE-83R	Technisches DECA-BDE Produkt der Fa. Great Lakes
DECA-BDE	Technisches Decabromdiphenylether Produkt
DSBG	Dead Sea Bromine Group
EP	Epoxidharz
EPK	Emissionsprüfkammer
FSM	Flammschutzmittel
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GLCC	Great Lakes Chemical Corporation
HBCD	Hexabromcyclododecan
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IS	Interner Standard
LD50	Letale Dosis 50
LOAEL	Lowest-observed-adverse-effect-level
MW	Mittelwert
NOAEL	No observed adverse effect level
OCTA-BDE	Technisches Octabromdiphenylether Produkt
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCN	Polychlorierte Naphthaline
PENTA-BDE	Technisches Pentabromdiphenylether Produkt
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethanschaumstoff

PVC	Polyvinylchlorid
PW	Prüfwert des F-Tests
q	Flächenspezifische Luftdurchflussrate
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SER _a (t)	Flächenspezifische Emissionsrate
SVOC	Semi volatile organic Compounds – schwerflüchtige organische Verbindungen
s _x	Standardabweichung
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
TBPA	Tetrabromphthalsäureanhydrid
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxinLD50
TCEP	Tris-(2-chlorethyl)-phosphat
TCPP	Tris-(2-chlorisopropyl)-phosphat
THF	Tetrahydrofuran
VOC	Volatile organic compounds – flüchtige organische Verbindungen
X _{BG}	Bestimmungsgrenze
X _{NG}	Nachweisgrenze

1 Einleitung und Ziel

Zahlreiche Umweltmonitoring-Studien belegen die ubiquitäre Verbreitung und die Anreicherung von bromierten Flammschutzmitteln in der Umwelt (z.B. DE WIT 2002, WATANABE 2003, HITES 2004). Insbesondere die polybromierten Diphenylether (PBDE) rücken in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus der Untersuchungen. Sie sind in der Luft, im Boden, im Wasser und im Sediment, sowie in Fisch, Fleisch, Milch und Eiern nachweisbar (COVACI 2003). Während die Gehalte an persistenten Organochlorverbindungen, wie den Polychlorierten Biphenylen (PCB) und Naphthalinen (PCN), in den vergangenen Jahren fallende Konzentrationen aufweisen, zeigen die PBDE in einigen Studien in Muttermilch stark steigende Gehalte mit Verdopplung der Konzentration alle fünf Jahre (NOREN 2000).

Bei der Charakterisierung der Expositionsrouten für den Menschen ist neben der Aufnahme über die Nahrung die inhalative Resorption über die Innenraumluft von besonderer Bedeutung, da geschlossene Räume in Mitteleuropa als Hauptaufenthaltort der Bevölkerung gelten (WENSING 2004).

Bisher wurden jedoch nur vereinzelt Untersuchungen zur Abschätzung der Belastung des Innenraums durch Emissionen von PBDE aus Konsumprodukten dokumentiert (WATANABE 2003, KEMMLEIN 2003, WJESEKERA 2002).

Die PBDE werden als additive Flammschutzmittel im Kunststoffbereich (wie z.B. Textilien, Möbelschäumen, Automobilbereich) eingesetzt, um die Entflammbarkeit dieser Produkte herabzusetzen (ARIAS 2001). Im technischen Maßstab werden weltweit drei kommerzielle Produkte eingesetzt, welche sich aus Gemischen von Diphenylethern mit unterschiedlichem Bromierungsgrad (209 mögliche Isomere) zusammensetzen.

Aufgrund einer freiwilligen Selbstverpflichtung der kunststoffherstellenden Industrie werden PBDE seit Mitte der 80er Jahre in Deutschland nicht mehr eingesetzt, jedoch zeigen auch neuere Untersuchungen immer wieder das Vorkommen von PBDE in unterschiedlichen Produkten, wie z.B. in Kinderwagen (ÖKOTEST 2005).

Zur Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung von zwei PBDE-Isomerengruppen (penta- und octabromierte Diphenylether) wurde aufgrund der toxikologischen Risikobewertung (RA PENTA 2000, RA OCTA 2003) die Richtlinie

2003/11/EG der Europäischen Union erlassen. Deren Umsetzung hat dazu geführt, dass diese PBDE-Isomere seit dem 30. Juni 2004 in Deutschland in Erzeugnissen, Zubereitungen und Produkten auf einen Massengehalt von 0,1 Gewichts-% beschränkt sind (ChemVerbV).

Zur Überprüfung des PBDE-Gehaltes in Produkten liegt bisher kein allgemeingültiges Analyseverfahren vor. Daher war es ein Ziel dieser Arbeit, zunächst ein analytisches Verfahren zu entwickeln, mit dem der PBDE-Gehalt in einem Produkt nachgewiesen werden kann. Die quantitative Extraktion der PBDE aus den Produkten stellt dabei ebenso wie die analytische Detektion dieser Substanzen (hohe Siedepunkte, geringe Flüchtigkeit, starkes Adsorptionsverhalten und hohe Molekülmasse) erhebliche Anforderungen an das Verfahren. Das analytische Verfahren soll auf Basis der Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) routinemäßig und universell für Polymere eingesetzt werden können. Dazu wird die Methode in verschiedenen Laboratorien und an unterschiedlichen Materialien getestet. Das Verfahren sollte zudem eine Screening-Methode enthalten, welche für hohe Probendurchsätze in der Routineanalytik geeignet ist.

Mit Hilfe von durch das entwickelte Analyseverfahren genau charakterisierten Modellpolymeren sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit Emissionsprüfkammeruntersuchungen zur Abschätzung der Innenraumluftkonzentration bzw. des zu erwartenden Eintrages der PBDE durchgeführt werden. Insbesondere der Nachweis der Emission von hochbromierten, schwerflüchtigen PBDE ist dabei von besonderer Bedeutung und stellt hohe Ansprüche an den Versuchsaufbau. Zudem wird die Auswirkung von verschiedenen äußeren Einflüssen (Erwärmung und Lichteinfall) auf die ermittelten Emissionsraten und die Zusammensetzung des Flammschutzmittels untersucht.

Durch die so gewonnenen Ergebnisse soll eine Abschätzung der Exposition des Menschen über die Innenraumluft erfolgen und diese hinsichtlich ihres Risikos bewertet werden.

2 Grundlagen

2.1 Flammenschutzmittel

2.1.1 Allgemeines

Flammenschutzmittel (FSM) werden eingesetzt, um organische Produkte wie Holz, Kunststoffe und Textilien, flammhemmend auszurüsten. Es handelt sich dabei um chemische Substanzen, die dazu dienen, die Zersetzung, Brenngeschwindigkeit, Flammenausbreitung und Rauchentwicklung zu verringern bzw. selbstverlöschend zu wirken und das Abtropfen des Kunststoffs zu verhindern. Durch diese Verhinderung oder Verzögerung der Brandausbreitung erhöht sich die Zeit zur Flucht aus einer brennenden Wohnung, und der Flammüberschlag auf weitere Räume wird möglicherweise verhindert. Bei der Bewertung der Flammenschutzmittel ist eine genaue Abwägung von Nutzen und Risiken erforderlich. Daher muss neben der Verminderung des Brandrisikos und der Erhöhung der Sicherheit durch verlängerte Fluchtzeiten auch die mögliche Umweltgefährdung im Falle eines Brandes, bei der Produktion, beim Gebrauch und bei der Entsorgung der FSM abgeschätzt werden.

Die „natürliche“ Brandsicherheit von Polymeren schwankt je nach Struktur und Zusammensetzung stark. So unterhalten Polyolefine wie Polyethylen eine einmal gestartete Verbrennung von selbst, während Polycarbonate und insbesondere Polymere mit höherem Halogengehalt wie Polyvinylchlorid (PVC) und Polytetrafluorethylen (PTFE) selbstverlöschend sind (DOMININGHAUS 2005). Angesichts der zunehmenden Verwendung von Kunststoffen im Elektrobereich, im Bauwesen, aber auch im Spielwarenereich kommt der Flammfestigkeit dieser Produkte erhöhte Bedeutung zu. Aus diesem Grund wird die Erfüllung bestimmter Brandschutznormen gefordert. Brandschutzanforderungen lassen sich in unterschiedliche Bereiche wie allgemeine Sicherheitsvorschriften (z.B. Allgemeine Produktsicherheitsrichtlinie 92/59/EG und Bauprodukterichtlinie 89/106/EG), produktspezifische Normen (z.B. IEC 60065 für TV- und andere Audio-/Video-Geräte) und Brandprüfnormen (wie UL 94, EN 13823, DIN 4102) einteilen.

Die wichtigsten Brandtests für die in unterschiedlichen Bereichen verwendeten Materialien decken die Parameter Entflammbarkeit, Flammenausbreitung, Wärmeabgabe

und Rauchentwicklung ab. Einige der bedeutendsten Brandtests in der Elektrotechnik und im Elektronikbereich sind Tests nach IEC 60335 (Glühdrahttest) und UL 94, nach denen eine Einteilung in Brandschutzklassen (wie V 0, V 1, V 2, V -) erfolgt. Für Postermöbel und Textilien werden die Brandschutztests BS 5852 (für gepolsterte Sitzmöbel), EN 1021 (für Bezüge und Polstermöbelfüllstoffe) und ISO 6940/41 (für Textilien) angewendet (EFRA 2004).

2.1.2 Hauptgruppen der Flammschutzmittel

Die FSM können in verschiedene Gruppen eingeteilt werden (RÖMPP), die in unterschiedlichen Mengen in Europa eingesetzt werden (s. Abb. 2.1):

- Anorganische Verbindungen, wie z.B. Aluminiumoxidhydrate, Magnesiumdihydroxid
- Halogenierte Verbindungen, wie z.B. Chlorparaffine, Hexabrombenzol und polybromierte Diphenylether (PBDE)
- Organische Phosphorverbindungen, wie z.B. Phosphate, Phosphite und Phosphonate
- Halogenierte organische Phosphorverbindungen, wie z.B. Tris-(2-chlorethyl)-phosphat (TCEP) oder Tris-(2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP)

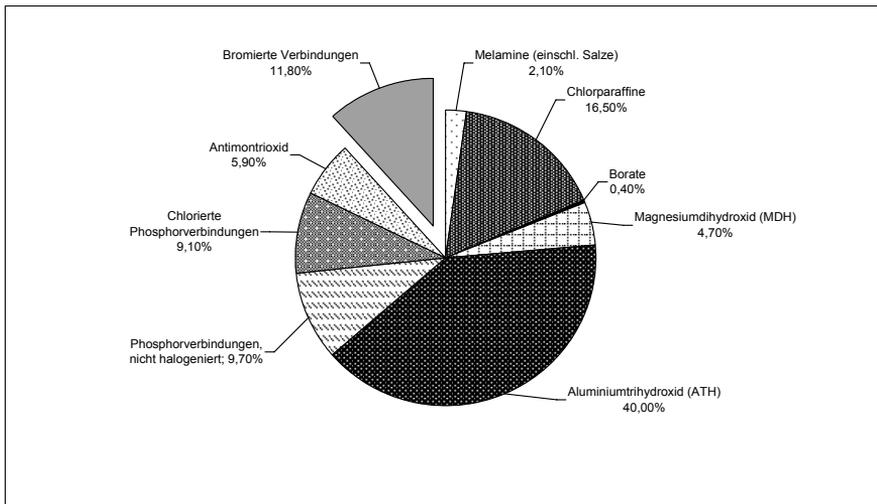


Abb. 2.1: Einsatz von Flammschutzmitteln in Europa (Stand 2001, EFRA 2004)

Zum Einbringen der FSM in die Polymermatrix liegen drei unterschiedliche Konzepte vor (EFRA 2004):

Das FSM kann chemisch mit dem polymeren Material reagieren, so dass es fest im Produkt eingebunden ist (Reaktive FSM) oder physikalisch nach der Polymerisation (z.B. bei der Extrusion) in das Polymer eingemischt werden (Additive FSM). Zudem kann das FSM auf die Oberfläche eines Produktes (z.B. als Textilausrüstung oder Rückenbeschichtung von Teppichen oder Möbelschäumen) aufgetragen werden (Oberflächliche FSM).

2.1.3 Wirkungsweise von Flammschutzmitteln

Beim Verbrennen von Polymeren entstehen durch Pyrolyse freie Radikale, die in der Flamme eine Radikalkettenreaktion mit Sauerstoff eingehen und so zu einer zusätzlichen Wärmeentwicklung und zu einer weiteren Zersetzung des Kunststoffes führen. FSM verzögern oder verhindern den Verbrennungsprozess durch chemische oder physikalische Wirkung (EFRA 2004).

Die chemische Wirkung von FSM kann durch Reaktion in der Gasphase (Abbruch der Radikalkettenreaktion) oder in der Festphase (Ausbildung einer Schutzschicht) erfolgen (EFRA 2004). Die physikalische Wirkung tritt durch Kühlung, Ausbildung einer Schutzschicht oder Verdünnung ein (BEARD 2002).

Halogenhaltige Verbindungen wirken auf chemischem Wege flammhemmend, indem diese bei Temperaturerhöhung in der Gasphase Halogenradikale freisetzen, welche in den Radikalkettenmechanismus der Verbrennung eingreifen. Der Vorgang kann schematisch am Beispiel einer Organobromverbindung (R-Br) wie folgt beschrieben werden (JENKER 1983):

1. Freisetzung der Bromradikale aus dem FSM: $R-Br \rightarrow R\bullet + Br\bullet$
2. Bildung von Bromwasserstoff: $Polymer-H + Br\bullet \rightarrow Polymer\bullet + HBr$
3. Neutralisation energiereicher Radikale:

$BrH + H\bullet$	$\rightarrow H_2 + Br\bullet$
$BrH + OH\bullet$	$\rightarrow H_2O + Br\bullet$
$Br\bullet + H\bullet$	$\rightarrow BrH$
$Br\bullet + OH\bullet$	$\rightarrow BrOH$

Alle vier Halogene können freie Radikale abfangen, die Effektivität steigt dabei mit der Größe des Halogens ($F < Cl < Br < I$). Fluorierte Verbindungen sind sehr stabil und zersetzen sich daher erst bei Temperaturen, die oberhalb des Brennpunktes der meisten Polymere liegen. Auf der anderen Seite zersetzen sich iodierte Verbindungen z.T. schon bei Raumtemperatur. Daraus folgt, dass nur Organochlor- und Organobromverbindungen in der Praxis als FSM eingesetzt werden können. Aufgrund ihrer höheren Radikalabfangeffektivität und der niedrigeren Zersetzungstemperatur werden insbesondere bromierte Verbindungen verwendet (ALEE 2003).

Bei Flammenschutzmitteln werden die Halogenradikale mit relativ wenig Energie freigesetzt und gelangen schnell in die Gasphase. Dieser Schritt kann durch den Zusatz von Antimontrioxid als Synergist noch erleichtert werden. Antimontrioxid besitzt alleine keine Flammenschutzmittelwirkung. Hier wird eine Wirkungsverstärkung (Synergieeffekt) erreicht, indem das Antimontrioxid zu einer stufenweisen Freisetzung der Halogenradikale bereits bei niedrigen Temperaturen führt (LEISEWITZ 2000) und eine wesentliche Reduktion der Einsatzmenge des FSM erlaubt. Der genaue Mechanismus, der dem Synergismus zugrunde liegt, ist nicht eindeutig geklärt. Er beruht wahrscheinlich v.a. auf einer Reaktion in der Gasphase, bei der Antimonhalogene (z.B. $SbBr_3$) gebildet werden (LEISEWITZ 2000a).

Nach JENKNER 1983 sind die grundlegende Gleichungen für den Synergismuseffekt folgende:



Aus dem Antimonoxidbromid bilden sich unter Abspaltung von Antimontribromid höhere Antimonoxidbromide:



Das entstandene Antimonoxidbromid dient daher gewissermaßen als Reservoir für weiteres Antimontribromid und somit auch für Bromwasserstoff. Die höheren Antimonoxidbromide werden unter Abgabe von Antimontrioxid in Antimontribromid umgewandelt. Der Halogen-Antimon-Synergismus lässt sich also gemäß JENKNER 1983 zumindest teilweise dadurch erklären, dass durch die Zwischenstu-

fen der Antimonoxidbromide die Freisetzung des Bromwasserstoffs stufenweise und dadurch effektiver erfolgt.

Nachteilig sind bei halogenierten Flammschutzmitteln die starke Rauchgasbildung und das Entstehen von korrosiv wirkenden Gasen (HBr). Bestimmte halogenierte FSM wie polybromierte Diphenylether oder Tribromphenol können zudem polybromierte Dibenzodioxine und -furane (PBDD/F) bilden (EBERT 1998, HAMM 2001, LAHL 1991, LORENZ 1993, RIESS 1998a, TAKAHASHI 2005, WATANABE 2003, ZELINSKI 1993, ZVEI 1998).

2.1.4 Bromierte Flammschutzmittel

In den letzten zehn Jahren ist die weltweite Nachfrage an bromierten Flammschutzmitteln jährlich um ca. 8 % gestiegen (ARIAS 2001).

Gemäß ARIAS 2001 sind die aktuellen Hersteller für bromierte Flammschutzmittel Dead Sea Bromine Group (DSBG), Albemarle Corporation (AC), Great Lakes Chemical Corporation (GLCC) und Tosoh in Japan.

Ein Großteil (ca. 40 %) der jährlichen weltweiten Bromproduktion wird für die Herstellung von bromierten Flammschutzmitteln verwendet (ARIAS 2001).

Die angewendeten bromierten Flammschutzmittel (insgesamt über 300.000 Tonnen pro Jahr) setzen sich in der Reihenfolge ihrer Bedeutung aus Tetrabrombisphenol A (TBBPA), polybromierten Diphenylethern (PBDE), bromierten Polystyrolen und Phenolen, Tetrabromphthalsäureanhydrid (TBPA) und Hexabromcyclododecan (HBCD) zusammen (ARIAS 2001).

Wobei PBDE und HBCD als additive Flammschutzmittel eingesetzt werden, während die bromierten Polystyrole und Phenole und das TBPA reaktiv eingebunden werden. TBBPA kann je nach Polymerart sowohl als additives, als auch reaktives FSM verwendet werden.

Die Anwendungsgebiete für die bromierten Flammschutzmittel liegen zu 56 % in der Elektroindustrie, zu 31 % bei den Bauprodukten und zu 13 % bei sonstigen Anwendungen (z.B. Textilien, Verpackungen) (BSEF 2000).

2.1.5 Polybromierte Diphenylether

Unter der Bezeichnung polybromierte Diphenylether (PBDE) sind verschiedene technische Produkte kommerziell erhältlich. Diese werden durch Bromierung von Diphenyloxid hergestellt. Aufgrund von unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (wie die Konzentration der Reaktanten) entstehen Produkte aus verschiedenen Isomeren und Kongeneren, welche die in Abb. 2.2 dargestellte allgemeine Strukturformel besitzen.

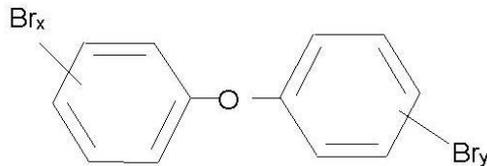


Abb. 2.2: PBDE: Allgemeine Strukturformel, $\Sigma (x,y) = 1 \text{ bis } 10$

Als mögliche Kongenere lassen sich 209 verschiedene Substanzen formulieren.

Die Struktur der PBDE ist mit der der PCB vergleichbar, daher wird die Nomenklatur nach Ballschmiter (BALLSCHMITER 1980) auch für diese Substanzgruppe verwendet (s. Anhang 11.1).

Von kommerziellem Interesse sind die Formulierungen PENTA-BDE, OCTA-BDE und DECA-BDE. Zur besseren Unterscheidung der technischen Produkte von den PBDE-Isomeren werden die technischen Präparate in dieser Arbeit mit Großbuchstaben, die Isomere mit PentaBDE, OctaBDE bzw. DecaBDE bezeichnet.

ARIAS 2001 gibt eine Gesamtnachfrage von 60.000 Tonnen DECA-BDE pro Jahr an, von denen ca. 60 % in den USA und Asien eingesetzt werden. Die Verbrauchsmengen für PENTA-BDE liegen in den USA bei 8.290 Tonnen und in Europa bei 210 Tonnen; für OCTA-BDE in den USA bei 1.375 Tonnen, in Asien bei 2.000 Tonnen und in Europa unter 500 Tonnen.

In der Literatur finden sich verschiedene Angaben zur Zusammensetzung der technischen Formulierungen PENTA-BDE, OCTA-BDE und DECA-BDE (s. Anhang 11.2). Die Zusammensetzungen der kommerziell erhältlichen PBDE Produkte variieren leicht zwischen den Herstellern. Die grundlegende Beschaffenheit der Produkte ist jedoch vergleichbar.

2.1.5.1 PENTA-BDE

Als technische PENTA-BDE Produkte waren bis 2004 die Formulierungen DE-71 und DE-60F (GLCC), FR 1205/1215 (ICL Industrial Products) und Satyex 115 (AC) im Handel. Zudem sind in der Vergangenheit PENTA-BDE Produkte unter den Namen Bromkal 70, Bromkal 70-5DE, Bromkal G1 (Chemische Fabrik Kalk) und Pentabromprop verkauft worden.

Der Bromgehalt liegt je nach technischer PENTA-BDE Formulierung zwischen 50 und 71 %. Die Hauptisomere (Strukturen s. Anhang 11.1) im technischen Produkt sind das TetraBDE-Isomer BDE47 und das PentaBDE-Isomer BDE99 (je ca. zwischen 30 und 40 %). Zudem liegen die TriBDE-Isomere BDE17 und BDE28, das TetraBDE-Isomer BDE66, die PentaBDE-Isomere BDE85 und BDE100 und die HexaBDE-Isomere BDE138, BDE153 und BDE154 in geringeren Konzentrationen vor (0,5 – 9 %). In Spuren konnten von KONSTANTINOV (2005) etliche TetraBDE-, PentaBDE-, HexaBDE- und das HeptaBDE-Isomer BDE183 nachgewiesen werden (< 0,5 %).

Die Anwendungsgebiete von PENTA-BDE sind (RA PENTA-BDE 2000, WHO 1994):

- 95 % Polyurethanschäume für geformte und beschichtete Teilen im Automobilbereich (z.B. Kopfstützen), in Polstermöbeln und Matratzen, in Verpackungen und in elektrischen Kleinteilen (Gehäuse)
- Epoxid- und Phenolharze
- ungesättigten Polyester und
- Textilien.

Zudem wurde PENTA-BDE früher in Hydraulikölen (als Ersatz für PCB), Kautschuk und in FR2-Leiterplatten aus Asien verwendet (VCCEPP PENTA 2003, DanishE-PA 1999)

Gemäß den Angaben der Firma Great Lakes (VCCEPP PENTA 2003) werden in PUR-Schäumen für Matratzen 2 bis 3 % und für Polstermöbel 3 bis 5 % PENTA-BDE eingesetzt. Aus technischen Gründen wird PENTA-BDE in flexiblen PUR-Schäumen meist unter Zusatz von Phosphaten verwendet (LARSEN 1988). Aus diesem Grund bestehen die eingesetzten FSM-Formulierungen nur zu ca. 75 % aus PENTA-BDE, die anderen 25 % sind aromatische Phosphate (VCCEPP PENTA 2003).

2.1.5.2 OCTA-BDE

Als technische OCTA-BDE Produkte waren bis 2004 die Formulierungen DE-79 (GLCC), FR 1208 (ICL Industrial Products) und Saytex 111 (AC) im Handel (WHO 1994). Weitere Produktnamen sind Bromkal 79-8 DE (Chemische Fabrik Kalk), Tardex 80, FR 143 und Adine 404 (Atochem).

Kommerzielles OCTA-BDE besitzt einen Bromgehalt zwischen 79 % und 81 %. Das Hauptisomer (Struktur s. Anhang 11.1) im technischen Produkt ist mit 35 bis 40 % das HeptaBDE-Isomer BDE183. Die Gehalte der OctaBDE-Isomere BDE196, BDE197 und BDE203 liegen je zwischen 5 und 20 %, die Summe beträgt ca. 35 %. Zudem liegt die Summe der HexaBDE-Isomere BDE138, BDE153 und BDE154 sowie die Summe der NonaBDE-Isomere BDE206 und BDE207 bei je ca. 10 Gewichts-%. Des Weiteren konnten von WELLINGTON 2005 Spuren von weiteren HeptaBDE- (BDE171, BDE180, BDE182, BDE184, BDE191) und OctaBDE-Isomeren (BDE201) und das DecaBDE-Isomer BDE209 ermittelt werden.

OCTA-BDE wird in Europa insbesondere in folgenden Bereichen eingesetzt (RA OCTA 2003, VCCEPP OCTA 2003):

- 95 % Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) für Computer- und Fernsehgeräthäuse
- High Impact Polystyrol (HIPS) und
- Polybutylenterephthalat (PBT).

Weitere Anwendungsgebiete umfassen Polyamid, Nylon, Polyethylen, Polycarbonat, phenolische Harze und ungesättigte Polyester in Klebstoffen und Beschichtungen (WHO 1994). Die typischen Einsatzmengen liegen zwischen 12 und 18 % (VCCEPP OCTA 2003, RA OCTA 2003).

2.1.5.3 DECA-BDE

Als technische DECA-BDE Produkte sind bzw. waren eine Vielzahl verschiedener Formulierungen, wie DE-83 (GLCC), Saytex 102, Saytex 102E (AC.), FR-1210 (DSBG), Bromkal 81, Bromkal 82-ODE, Bromkal 83-10 (Chemische Fabrik Kalk) und Tardex 100 im Handel (WHO 1994). Zur Zeit werden DECA-BDE Produkte von den drei Firmen GLCC (DE-83), AC (Saytex 102) und ICL Industrial Products (FR-1210) angeboten.

DECA-BDE besitzt einen Bromgehalt von 81 % bis 83 %, besteht zu 97 – 98 % aus dem DecaBDE-Isomer BDE209 und enthält 0,3 bis 3,0 % NonaBDE- und Octa-BDE-Isomere als Verunreinigungen.

Frühere DECA-BDE Produkte enthielten neben dem DecaBDE-Isomer bis zu 23 % andere Isomere (NORRIS 1975), wogegen moderne kommerzielle DECA-BDE Formulierungen reiner sind und weniger verschiedene niedrigbromierte Kongenere enthalten. Dies bestätigt auch eine Studie der Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH (GfA 1999), in der eine Mischung von drei kommerziellen DECA-BDE Formulierungen auf niedrigbromierte Isomere untersucht wurde. Die ermittelten Ergebnisse liegen für die TriBDE- bis HeptaBDE-Isomere zwischen 0,00001 % und 0,003 %, höherbromierte Isomere wurden nicht untersucht.

DECA-BDE wird seit Ende der 1970er Jahren hergestellt und ist der mit Abstand wichtigste Vertreter der PBDE. Der Einsatz erfolgt in der Regel in Gehalten von 10 bis 15 % und in Kombination mit Antimontrioxid als Synergist (Mischungsverhältnis 2:1 bis 3:1) (RA DECA 2002).

DECA-BDE ist ein „general purpose“-Flammschutzmittel, das in fast allen Polymeren eingesetzt werden kann. Es zeigt hohe thermische Stabilität und kann daher besonders in Kunststoffen verwendet werden, die bei höheren Temperaturen verarbeitet werden.

Für Anfang der 1990er Jahre werden von LEISEWITZ 2000a folgende Anwendungsgebiete beschrieben:

- 30 % für HIPS (Gehäuse, Mobiltelefone u.ä.)
- 20 % thermoplastische Polyester (elektrische/elektronische Bauteile, Schalter, Kabel, Verpackungen)
- 15 % Polyamid (Spritzgussmaterialien, elektrische/elektronische Bauteile)
- 10 % Styrol-Butadien-Kautschuk (Latex, Textilrückenbeschichtungen)
- 5 % Polycarbonat (Gehäuse)
- 15 % andere Polymere (Polypropylen, Polybutylenterephthalat, ungesättigte Polyester, Nylon)

Zudem findet eine Verwendung von DECA-BDE bei einigen Teppichen (insbesondere in den USA) statt, bei denen die Polymerfasern mit DECA-BDE beschichtet sind. Typische Auftragungsmengen sind für Baumwollprodukte: 30 bis 40 g, für Veloursfa-

sern 70 bis 80 g DECA-BDE pro Quadratmeter Stoff (RA DECA 2002). DECA-BDE wird nicht für die Herstellung von Kleidung verwendet (RA DECA 2002). In Großbritannien sind ca. 95 % aller Polstermaterialien flammgeschützt, um die hohen Brandschutzbestimmungen erfüllen zu können. Aus diesem Grund wird geschätzt, dass ca. 80 % des Gesamtbedarfs an DECA-BDE in Europa von Fabriken in Großbritannien verarbeitet werden (RA DECA 2002).

2.2 Umweltrelevanz der PBDE

Die wichtigsten Punkte, die gegen PBDE vorgebracht werden, beruhen auf ihrer Toxizität gegenüber dem Menschen, der Tier- und Pflanzenwelt, der Persistenz in der Umwelt und der Anreicherung in lebenden Organismen.

2.2.1 Toxizität der PBDE

Bei der Untersuchung der Toxizität der PBDE ist es wichtig, die einzelnen Kongenere zu unterscheiden, da jedes andere Effekte hervorrufen kann (BIRNBAUM 2004). Der Vergleich der unterschiedlichen toxikologischen Daten gestaltet sich schwierig, da in den Versuchen verschiedene technische Produkte eingesetzt wurden, die sich z.T. in ihrer Isomerenzusammensetzung und daher auch in ihrer toxischen Wirkung unterscheiden.

Einen Überblick über die toxikologischen Risiken der PBDE geben McDONALD 2002, ATSRD 2004 sowie die Risk Assessments der drei technischen Produkte (RA DECA-BDE 2002, RA PENTA-BDE 2000, RA OCTA-BDE 2003).

2.2.1.1 Toxische Wirkung

PBDE besitzen toxikologische Gemeinsamkeiten zu strukturell ähnlichen polyhalogenierten aromatischen Substanzen, wie den Polybromierten und Polychlorierten Biphenylen (PBB bzw. PCB). Da durch die Sauerstoffbrücke in der Ethergruppe der PBDE der Abstand zwischen den beiden Phenylringen erhöht wird, werden sterische Hinderungen zwischen den orthoständigen Substituenten der benachbarten Ringe verringert. Aus diesem Grund führt eine Orthosubstituierung nicht zu einer Hinderung der Drehung um die Ethergruppe und somit können die PBDE nicht wie die PCB oder PBB in dioxinähnliche (koplanar) und nicht-dioxinähnliche (nicht-koplanar) eingeteilt werden (WHITLOCK 1993). Zudem führt das höhere Atomgewicht und das größere

Molekülvolumen der bromierten Verbindungen im Vergleich zu den chlorierten ebenfalls zu sterischen Unterschieden zwischen den PCB und PBB bzw. PBDE. Diese Differenzen können sich in verschiedenen Eigenschaften auswirken, wie z.B. Bioverfügbarkeit, Absorption, Akkumulation im Fettgewebe, Interaktionen mit Rezeptoren und somit auch Toxizität.

Es konnte gezeigt werden (ATSDR 2004), dass einige PBDE Kongenere an den Arylhydrocarbonrezeptor (AhR) binden können. Der AhR ist ein Rezeptor in bestimmten tierischen und menschlichen Zellen, der zur Induktion fremdstoffmetabolisierender Enzyme führt. Dabei werden ganze Gruppen von Enzymen (wie Cytochrome und Gluthathiontransferasen) gemeinsam induziert.

Diese Enzymgruppe wird durch bestimmte Moleküle einer charakteristischen räumlichen und polaren Struktur induziert. Hier handelt es sich um planare polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benz[a]anthracen, Benzo[a]pyren sowie planare polychlorierte oder polybromierte Biphenyle, Dibenzofurane und Dibenzo-p-dioxine. Die Bindungsaffinitäten und Bildungswahrscheinlichkeiten von AhR-Mediaten mit den technischen PBDE Formulierungen sind im Vergleich zum extrem potenten 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) jedoch sehr gering (ca. 200 000 mal geringer als die Bindungsaffinität von TCDD an den Ah-Rezeptor) (ATSDR 2004).

Untersuchungen (MEERTS 2000, McDONALD 2002) zeigen zudem, dass die PBDE eine ausgeprägte strukturelle Ähnlichkeit zum Schilddrüsenhormon Thyroxin (T_4) (s. Abb. 2.3) und eine sehr hohe Affinität zum Schilddrüsentransportprotein Transthyretin besitzen.

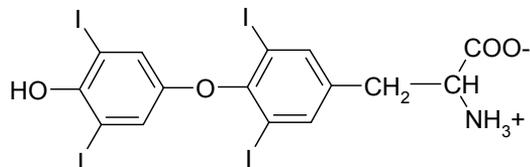


Abb. 2.3: Strukturformel des Schilddrüsenhormons Thyroxin (T_4)

Thyroxin ist ein Schilddrüsenhormon, welches den energieliefernden Stoffwechsel in verschiedenen Geweben (insbesondere Leber und Muskeln) stimuliert. Die Hormone binden an ein spezifisches, intrazelluläres Rezeptorprotein, welches Gene, die En-

zyme des Energiestoffwechsels codieren, aktiviert. Infolgedessen steigt die Syntheserate dieser Enzyme und damit der Grundumsatz des ganzen Organismus. Alle kommerziellen PBDE stören die Balance der Schilddrüsenhormone, wobei DECA-BDE aufgrund der Molekülgröße eine geringere Wirksamkeit als die niedrigerbromierten PBDE zeigt (ASTDR 2004).

Zu den beobachteten Haupteffekten der PBDE zählt die Anregung der Körperdrüsen und die Abnahme des Thyroxin (T_4)-Gehaltes im Serum sowie ein gehäuftes Auftreten von Schilddrüsenkarzinomen bei Mäusen (RA OCTA 2003)

MEERTS 2000 zeigt jedoch, dass die PBDE nicht direkt wirken, sondern erst in der Leber hydroxyliert werden müssen, um zu einer Beeinflussung des hormonellen Schilddrüsen-systems zu führen. In einigen Studien konnten in Fisch aus der Ostsee hohe Konzentrationen von hydroxylierten und methoxylierten PBDE nachgewiesen werden (MARSH 2004, SINKKONEN 2004). Diese Substanzen können direkt in den Hormonkreislauf der Schilddrüse eingreifen und sind daher als besonders kritisch zu bewerten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Schilddrüsenhormonsystem ein empfindlicher Angriffspunkt der PBDE ist, der auch die Entwicklung des zentralen Nervensystems in der prä- und postnatalen Phase stören kann. So konnten neurotoxische Effekte bei Mäusen beobachtet werden, die pränatal oder perinatal verschiedenen PBDE Isomeren (BDE47, BDE99, BDE153, BDE209) ausgesetzt waren. Die Haupteffekte zeigten sich bei den Isomeren BDE47 und BDE99 im Erwachsenenalter und umfassen geringere motorische Fähigkeiten und eine Beeinflussung des Lernvermögens (ERIKSSON P. 2001, BRANCHI 2003). Bei einer zusätzlichen neonatalen Nikotin-Exposition verstärken sich diese Auswirkungen (ANKARBERG 2001). Der Mechanismus dieser Effekte konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Eine Möglichkeit bezieht sich auf die Schlüsselrolle der Thyroidhormone in der Entwicklung des Gehirns. Zudem konnten Störungen der Signalweiterleitung in neuronalen Kulturen von Ratten insbesondere durch Tetra- und PentaBDE-Isomere nachgewiesen werden (ATSDR 2004).

In vitro Untersuchungen der PBDE zeigten zudem insbesondere bei den hydroxylierten PBDE eine geringe pseudoöstrogene Wirkung auf die Östrogenrezeptoren $ER\alpha$ und $ER\beta$ (MEERTS 2001).

2.2.1.2 PENTA-BDE

PENTA-BDE ist als gesundheitsschädlicher (Xn) und umweltgefährlicher (N) Stoff eingestuft. Es liegt die Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken (R48/21/22) vor. Zudem kann der Stoff Säuglinge über die Muttermilch schädigen (R64) und aufgrund seiner sehr giftigen Eigenschaften für Wasserorganismen längerfristig schädliche Auswirkungen auf Gewässer haben (R50/53) (BIGA 2005).

PENTA-BDE weist eine geringe akute Toxizität bei inhalativer, oraler und dermalen Exposition auf. Die vorliegenden Daten zur Toxizität des technischen PENTA-BDE Produktes sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Toxikologische Betrachtung: PENTA-BDE (WHO 1994)

Untersuchung	PBDE	Ergebnis
Ratten, oral, LD50	PENTA-BDE*	5800 mg kg ⁻¹
Kaninchen, dermal LD50	PENTA-BDE*	> 2000 mg kg ⁻¹
Ratten, inhalativ, LD50	PENTA-BDE*	> 200 mg l ⁻¹
28 Tage, Ratten, LOAEL	PENTA-BDE*	10 mg kg ⁻¹ d ⁻¹
90 Tage, Ratten, NOAEL	DE-71	1 mg kg ⁻¹ d ⁻¹

* technisches PENTA-BDE Produkt, nicht näher spezifiziert; LD50: Dosis, die nach einmaliger Verabreichung innerhalb eines gewissen Zeitraumes bei 50% der behandelten Organismen den Tod verursacht; LOAEL: niedrigste Dosis, bei der eine schädliche Wirkung zu beobachten ist; NOAEL: höchste Dosis, die ohne schädliche Wirkung bleibt.

Zur Reizung der Haut und des Auges fehlen signifikante Untersuchungen. Auch die Irritation des Magen-Darm-Systems wurde nur mit sehr hohen PBDE-Konzentrationen getestet (> 8000 ppm). Zudem wurde das Sensibilisierungspotential der Substanz nicht geprüft. Durch wiederholte orale Gabe von PENTA-BDE an Nagetiere, zeigte sich, dass das am stärksten belastete Organ („Target organ“) grundsätzlich die Leber ist. Wiederholte Gaben von PBDE im „Kaninchen-Ohr-Modell“ zeigten, dass PENTA-BDE das Potential für eine „chlorakne-ähnliche“ Wirkung besitzt (RA PENTA 2000).

Ergebnisse von Untersuchungen mit Bakterien und Säugetierzellen in vitro zeigen keinen Verdacht auf eine mutagene Wirkung in vivo. Es liegen keine Daten zur Kanzerogenität, zur Langzeittoxizität und zur Beeinflussung der Fertilität vor (RA PENTA 2000). Studien von WOLLENBERGER 2002 an Kriebstieren zeigen eine sehr toxische Wirkung der Hauptisomere des PENTA-BDE (BDE27, BDE47, BDE99

und BDE100) auf die aquatische Umwelt. Es liegen nur wenige Daten zur Toxizität in Fischen vor, jedoch konnte an Regenbogenforellen eine Inhibierung verschiedener Enzyme (Ethoxyresorufin-O-deethylase und Glutathionreductase) nach Fütterung von BDE47 bzw. BDE99 nachgewiesen werden (TJÄRNLUND 1998).

Einer der stärksten Hinweise auf das Schadenspotential der PBDE stammt aus Versuchen, bei denen neugeborene Mäuse dem Isomer BDE99 ausgesetzt wurde. Die Tiere zeigten in der Folge schwere Entwicklungsstörungen. Bei Ratten verzögerte sich durch PENTA-BDE die hormonelle Entwicklung, die Geschlechtsreife trat später ein, zudem vergrößerte sich die Leber der Tiere (BIRNBAUM 2004).

Die Tierversuche zeigen, dass die PentaBDE-Isomere das Hormonsystem der Schilddrüse und die neuronale Entwicklung stören können. Diese Punkte sind insbesondere bei schwangeren Frauen und Kleinkindern kritisch zu betrachten. Deshalb ist es sehr bedenklich, dass diese Substanzen in der Muttermilch nachgewiesen werden.

2.2.1.3 OCTA-BDE

OCTA-BDE ist ein gesundheitsschädlicher Stoff (Xn), der im Verdacht steht eine krebserzeugende Wirkung zu besitzen (R40) (BIGA 2005). Zudem kann er möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen (R62) und das Kind im Mutterleib schädigen (R61) (RA OCTA-BDE 2001). Die vorliegenden Daten zur Toxizität des technischen OCTA-BDE Produktes sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Toxikologische Betrachtung: OCTA-BDE (WHO 1994)

Untersuchung	PBDE	Ergebnis
Ratten, oral, LD50	OCTA-BDE*	> 5 g kg ⁻¹
Kaninchen, dermal LD50	OCTA-BDE*	> 2 g kg ⁻¹
Ratten, inhalativ, LD50	Saytex 111	> 50 mg L ⁻¹
28 Tage, Ratten, LOAEL	OCTA-BDE*	10 mg kg ⁻¹ d ⁻¹
13 Wochen, Ratten, LOAEL	OCTA-BDE*	10 mg kg ⁻¹ d ⁻¹
Ratten, oral, NOAEL	OCTA-BDE*	2,5 mg kg ⁻¹ d ⁻¹

* technisches OCTA-BDE Produkt; nicht näher spezifiziert

Die akute Toxizität des OCTA-BDE ist in Laborversuchen an Säugetieren gering. Aus den vorliegenden Studien ergibt sich, dass auch in diesem Fall die Leber das am stärksten betroffene Organ ist. Die beobachteten Effekte umfassen u.a. eine Vergrö-

ßerung des Lebergewichtes und der Lebergröße und Veränderungen der zellulären Struktur (RA OCTA 2003).

OCTA-BDE führt nicht zu Hautirritationen und zeigt nur eine geringe Augenirritation bei Versuchen mit Kaninchen (WHO 1994). Das terratogene Potential des OCTA-BDE wurde in Versuchen mit Ratten mit hohen Konzentrationen (bis zu 50 mg kg^{-1}) getestet. Es wurde eine verringerte Verknöcherung unterschiedlicher Knochen und fetale Missbildungen beobachtet. Bei geringeren Dosen (bis 15 mg kg^{-1}) wurden diese Auswirkungen nicht beobachtet.

Es liegen z.Zt. keine Studien zur Langzeittoxizität vor (RA OCTA 2003).

2.2.1.4 DECA-BDE

Die technische DECA-BDE Formulierung ist ein gesundheitsschädlicher (Xn) Stoff mit einem Verdacht auf eine krebserzeugende Wirkung (R40) (BGIA 2005).

Die meisten experimentellen Daten im Rahmen der Untersuchungen der PBDE liegen für DECA-BDE vor. Im Vergleich zu den anderen technische PBDE Formulierungen besitzt DECA-BDE eine geringere akute und subakute Toxizität (s. Tabelle 2.3), dies lässt sich z.B. auf Unterschiede in der Absorption, dem Metabolismus und der Ausscheidung der Substanzen zurückführen.

Tabelle 2.3: Toxikologische Betrachtung: DECA-BDE

Untersuchung		Ergebnis	Referenz
Ratten, oral, LD50	DECA-BDE	$> 5 \text{ g kg}^{-1}$	WHO 1994
Kaninchen, dermal LD50	DECA-BDE	$> 2 \text{ g kg}^{-1}$	WHO 1994
Ratten, inhalativ, LD50	DECA-BDE	$> 48,2 \text{ mg L}^{-1}$	WHO 1994
14 Tage, Ratten, NOAEL	DECA-BDE (99 %)	$10000 \text{ mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$	DARNERUD 2001
2 Jahre, Mäuse, LO-AEL	DECA-BDE (99 %)	$3200 \text{ mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$	DARNERUD 2001

* technisches DECA-BDE Produkt; nicht näher spezifiziert

Im Vergleich zu den anderen technischen Produkten wird DECA-BDE nur minimal resorbiert (0,3 – 2 %), besitzt eine relativ geringe Halbwertszeit im Körper (< 24 Stunden) und wird über den Fezes ausgeschieden (zu mehr als 99 % in 72 Stunden) (HARDY 2002). DECA-BDE zeigt keine Hautirritationen oder Reizung der Augen und ruft weder in vivo noch in vitro mutagene Effekte hervor. Moderne

DECA-BDE Produkte besitzen keine „chlorakneähnliche“ Aktivität. Als Hinweise auf Karzinogenität wurde nach Exposition mit DECA-BDE Veränderungen in der Leber und Schilddrüse beobachtet (RA DECA-BDE 2002).

2.2.2 Umweltdaten

Zahlreiche Studien belegen die ubiquitäre Verbreitung der PBDE in der Luft, in Klärschlämmen, Sedimenten und Gewässern, Lebensmitteln, Muttermilch, in humanem Fettgewebe, Blutserum und Plasma, in der Arbeitsumwelt und im Hausstaub (BERGMAN 2001, COVACI 2003, DE WIT 1999, HYÖTYLÄINEN 2002, RAHMAN 2001, WATANABE 2003).

In einer schwedischen Studie (NOREN 2000) wurde eine Zunahme von PBDE in der Muttermilch zwischen 1972 und 1997 festgestellt, mit einer Verdopplung der Gehalte innerhalb von je fünf Jahren (bis zu 4 ng g^{-1} im Jahre 1997). Dabei wurde das Isomer BDE47 in allen untersuchten Proben gefunden und betrug zwischen 60 und 70 % der Gesamtbelastung. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Belastung der Muttermilch mit den im Blutplasma gemessenen Werten ($2 \text{ bis } 3 \text{ ng g}^{-1}$ Fett) korreliert. Ein Vergleich mit den ebenfalls in dieser Untersuchung betrachteten PCB, Pflanzenschutzmitteln (DDT, DDE, Dieldrin, Hexachlorbenzol) und den polychlorierten Naphthalen zeigt, dass diese im gleichen Zeitraum stark abnehmen. In japanischen Untersuchungen wurden ähnliche Resultate erzielt (AKUTSU 2003).

Auch HITES 2004 stellt in seiner Zusammenfassung fest, dass die in Human-Blut, Muttermilch und Gewebe gefundenen PBDE Gehalte in den letzten 30 Jahren exponentiell angestiegen sind (um den Faktor 100, bei einer durchschnittlichen Verdopplungsrate von 5 Jahren). Die PBDE-Konzentrationen im Fettgewebe liegen demnach in Europa bei ca. 2 ng g^{-1} , in den USA dagegen weitaus höher (bei ca. 35 ng g^{-1}). Auch in anderen Umweltproben (marine Säugetiere, Vogeleiern, Fischen) konnten z.T. hohe PBDE-Gehalte gefunden werden, welche sich ca. alle vier bis sechs Jahre verdoppeln (HITES 2004). Insbesondere die Umwelt Nord Amerikas weist hohe PBDE-Gehalte auf (z.B. Heringsmöweneier von den Great Lakes in den USA bis zu 7000 ng g^{-1}) (IKONOMOU 2002). In einer aktuellen Studie (VIETH 2005) wurde erstmalig in Europa in Muttermilch das DecaBDE-Isomer BDE209 quantifiziert.

WATANABE 2003 beschreibt als Hauptemissionsquellen von bromierten Flamm-
schutzmitteln in die Umwelt das Abwasser bzw. Abgas von FSM produzierender In-
dustrie, aber auch die Belastung über den Gebrauch und die Entsorgung von flamm-
geschützten Produkten (s. Abb. 2.4).

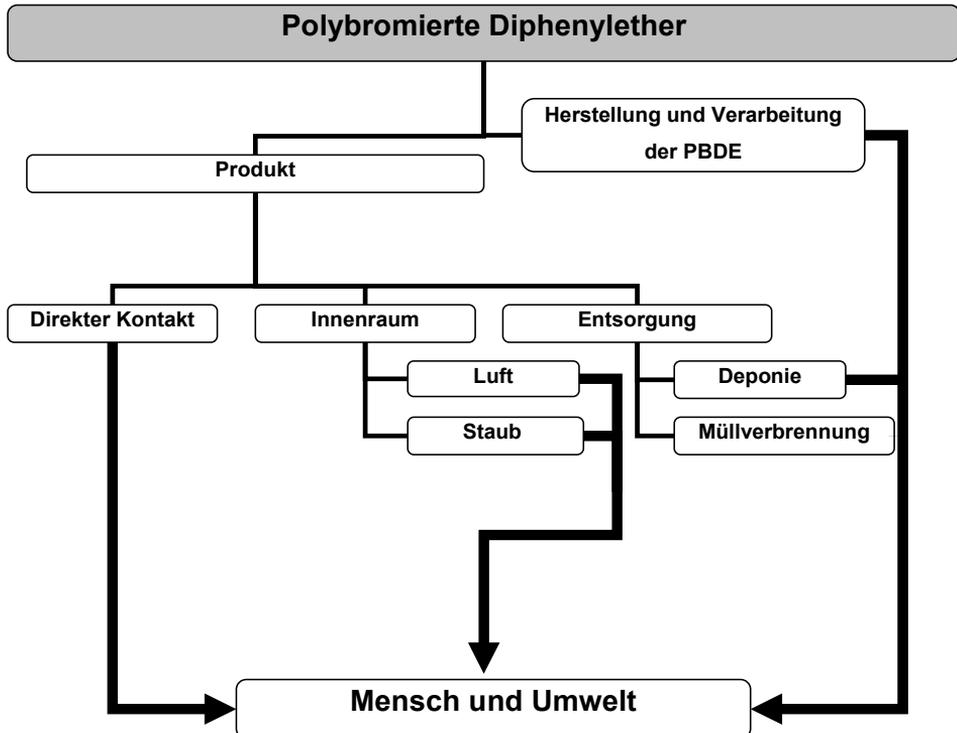


Abb. 2.4: Expositionspfade des Menschen und der Umwelt durch PBDE

Die Belastung der Umwelt und der Bevölkerung mit PBDE schwankt weltweit sehr stark, lässt sich aber gut mit den (früheren und heutigen) Einsatzgebieten korrelieren. Die PBDE können sich nach Eintrag in die Umwelt je nach ihrer physikochemischen Natur unterschiedlich verhalten. Der Dampfdruck ist hierbei ein wichtiger Faktor zur Beurteilung des Verhaltens von Chemikalien in der Umwelt. Der Dampfdruck der PBDE nimmt mit steigendem Bromgehalt linear ab (WONG 2001).

Die höherbromierten PBDE sind aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit, ihrer geringen Wasserlöslichkeit und ihrer starken Adsorptionsneigung in der Umwelt nur wenig

mobil. Aus diesem Grund setzten sie sich insbesondere in Sedimenten oder Staub in der Nähe der Emissionsquelle in höheren Konzentrationen ab und können so zu einer Belastung der (aquatischen) Umwelt bzw. des Menschen führen. Im Gegensatz dazu weisen die niedriger bromierten Verbindungen (inklusive der möglichen Zersetzungsprodukte der höherbromierten PBDE) eine höhere Flüchtigkeit in der Umwelt auf (s. Abb. 2.5).

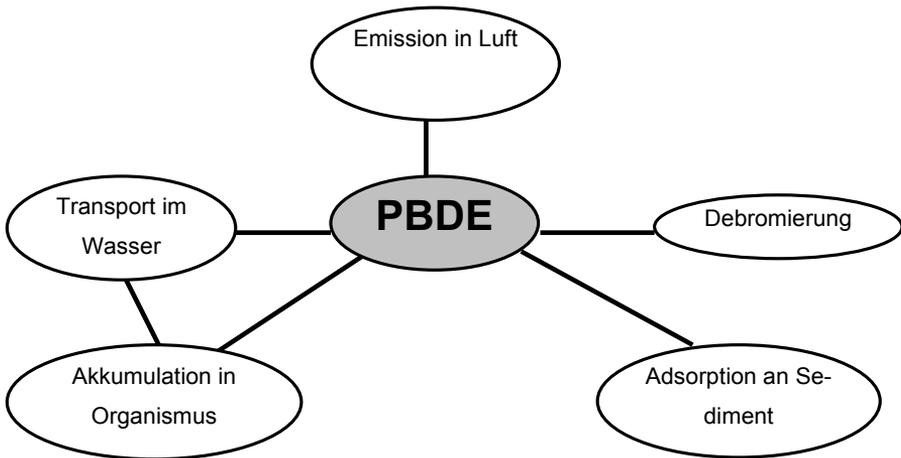


Abb. 2.5: Mögliches Verhalten von PBDE in der Umwelt (nach WATANABE 2003)

Als einer der Hauptbelastungspfade für die allgemeine Bevölkerung wird, analog zu den PCB und PCDD/F, die Nahrung angenommen. BOCIO 2003 führt aus, dass in der Nahrung die höchsten Konzentrationen an PBDE in Ölen und Fetten, Fisch und Krebsen, Fleisch und Fleischprodukten und Eiern gefunden wurden. Früchte, Gemüse und Kartoffeln wiesen nur geringe Konzentrationen auf. BOCIO 2003 hat aus diesen Werten für einen männlichen Erwachsenen tägliche PBDE-Aufnahmemengen von 97 ng pro Tag berechnet. Der Hauptanteil der Belastung ist durch den Verzehr von Fisch und Schalentieren begründet (ca. 1/3), die gefundenen Hauptkongenere sind die TetraBDE- und PentaBDE-Isomere. Untersuchungen in Schweden (DARNERUD 2001, HAGMAR 2001), Japan (OHTA 2002) und Deutschland

(VIETH 2005) stellen ebenfalls einen klaren Zusammenhang zwischen dem Verzehr von Fisch und den PBDE-Gehalten in Blutplasma und Muttermilch fest.

Die Exposition der Umwelt und des Menschen mit PBDE kann zudem auf anderen Wegen erfolgen, über die jedoch bisher nur wenige Erkenntnisse vorliegen. Zum einen kann eine Exposition bei der Herstellung und Verarbeitung der PBDE eintreten. Dies betrifft jedoch insbesondere die Arbeiter des Betriebes bzw. die direkte Umwelt des Werkes. Dazu liegen einige Studien über speziell exponierte Personengruppen vor, die z.B. über die Arbeit in einem FSM-herstellenden oder -verarbeitenden Betrieb direkten Kontakt zu diesen besitzen (SJÖDIN 1999, SJÖDIN 1999a). Der Median der gefundenen Konzentrationen im Serum liegt je nach Isomer bei bis zu 37 pmol g^{-1} . Eine Studie von WANG 2005 zeigt, dass in Sedimentproben um eine Elektronikschrott-Recyclingfabrik PBDE in Gehalten von bis zu 825 ng g^{-1} gefunden werden. Zum anderen kann eine Exposition über die Luft erfolgen (Inhalation). Der Innenraum stellt einen wesentlichen Teil der Umwelt des Menschen dar (der Mitteleuropäer befindet sich ca. 80 % des Tages in Innenräumen), daher ist die Ermittlung von Emissionen und deren Quellen, die Einfluss auf die Qualität der Raumluft haben, von großer Bedeutung (WILKE 2003). Der Gebrauch flammgeschützter Güter (wie z.B. Fernseher, Computer oder auch Postermöbel) kann zu einer Belastung des Innenraums mit PBDE führen (WATANABE 2003). DE BOER 1998 versuchte einen Zusammenhang zwischen pathologischen Erscheinungen bei einem jungen Mann (von Kopfschmerzen bis hin zu einer vergrößerten Leber) und dem über Jahre hinweg täglichen Gebrauch eines Fernsehers aufzustellen. Die Untersuchung der Luft innerhalb des verwendeten Fernsehers zeigt eine Konzentration von bis zu 180 ng m^{-3} PBDE (TetraBDE- bis HexaBDE-Isomere). In Wischproben, die von der Oberfläche des Fernsehers genommen wurden, konnten ca. $100 \text{ } \mu\text{g m}^{-2}$ PBDE (NonaBDE- bis DecaBDE-Isomere) ermittelt werden. Die Untersuchung einer Platine zeigte einen Gehalt von $60 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ PBDE (TetraBDE- bis HexaBDE-Isomere). Die Analyse der Blutproben des Probanden zeigte keinen Hinweis auf PBDE, jedoch konnte im Fettgewebe $2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ TetraBDE-Isomere und $5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ PentaBDE-Isomere nachgewiesen werden. DE BOER 1998 schließt daraus einen möglichen Zusammenhang zwi-

schen der PBDE-Exposition bedingt durch den Gebrauch eines belasteten Fernsehers und den beobachteten gesundheitlichen Effekten.

WIJESEKERA 2002 hat die PBDE-Belastung der Innenraumluft von einem Arbeitsplatz (ausgestattet mit einigen Computern) und einer Wohnung untersucht. Er konnte BDE47, BDE99, BDE100, BDE153 und BDE154 in Konzentrationen von 0,77 bis 17,9 ng m⁻³ nachweisen. In Staubproben aus einem belasteten Fernseher (TAMADE 2002) und Staubproben aus Regierungsgebäuden (LEONARDS 2001) konnten ebenfalls hohe PBDE-Konzentrationen bestimmt werden (BDE209 bis 7 mg kg⁻¹ Staub). Zudem wurden Staubproben aus deutschen Privathaushalten von KNOTH 2002 untersucht. Das dominierende Isomer BDE209 konnte in Gehalten bis zu 19,1 mg kg⁻¹ bestimmt werden. Es zeigen sich sowohl in den Gehalten als auch in der Isomerenverteilung der PBDE starke Unterschiede zwischen den untersuchten Wohnungen, welche z.B. auf die verschiedenen Einrichtungsgegenstände zurückgeführt werden.

2.3 Gesetzliche Situation der PBDE

Die Gruppe der bromierten Flammschutzmittel wird in verschiedenen gesetzlichen Grundlagen national und international geregelt. Seit Mitte der achtziger Jahre hat es Beschlüsse und Standards zur Vermeidung und Verminderung halogenhaltiger FSM in Europa gegeben. Ein Auszug ist im Folgenden genannt:

- **1986:** Freiwilliger Selbstverzicht auf Produktion und Verwendung bromierter Diphenyle und Diphenylether der Mitgliedsfirmen des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) in Deutschland (ZVEI 1998)
- **1992:** Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV):
Verwendungsverbot für Tri-(2,3-dibrompropyl)-phosphat (TRIS), Tris-(aziridiny)-phosphinoxid (TEPA) und polybromierte Biphenyle (PBB) für textile Bedarfsgegenstände sowie für Spielzeuge und Puppen
- **1993:** EU-Altstoffverordnung:
Einordnung von PENTA-BDE, OCTA-BDE und DECA-BDE auf erste und zweite EU-Prioritätenliste zur Erstellung einer Risikobewertung

- **1995:** OECD Risk Reduction Programme (OECD 1995):
Übereinkunft führender Hersteller bromhaltiger FSM: Beschränkung der Produktpalette der polybromierten Diphenylether auf drei Stoffe, Erhöhung der Produktqualität und Reinheit
- **1995:** Vierte Nordseeschutzkonferenz (Esbjerg Declaration):
Verringerung und Ersatz bromierter flammhemmender Stoffe (bis 2000)
- **2000:** Risikobewertung im Rahmen der EU-Altstoffverordnung für PENTA-BDE (RA PENTA 2000)
- **2002:** Risikobewertung im Rahmen der EU-Altstoffverordnung für DECA-BDE (RA DECA 2002)
- **2003:** Risikobewertung im Rahmen der EU-Altstoffverordnung für OCTA-BDE (RA OCTA 2003)
- **2003:** Richtlinie 2003/11/EG zur Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Penta- und Octabromdiphenylether):
Grenzwert von 0,1 Gewichtsprozent für PentaBDE- bzw. OctaBDE-Isomere in Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen
- **2003:** Chemikalienverbots- und Gefahrstoffverordnung (ChemVerbV, GefahrstoffV):
Umsetzung der Richtlinie 2003/11/EG in deutsches Recht: Verkehrsverbot für Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse, die einen Massengehalt von mehr als 0,1 % Penta- oder OctaBDE aufweisen
- **2003:** Richtlinie 2002/95/EG zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen und elektronischen Geräten (RoHS):
Verwendungsverbot u.a. für polybromierte Diphenyle und Diphenylether in elektrischen und elektronischen Neugeräten
- **2003:** Richtlinie 2002/96/EG über Elektro- und Elektronik-Altgeräte (WEEE)
Aussonderung von bromhaltig flammgeschützten Kunststoffen vor dem Recycling
- **2005:** Elektro- und Elektronikgesetz (ElektroG)

Umsetzung der Richtlinien 2002/96/EG und 2002/95/EG in deutsches Recht: Grenzwert von 0,1 Gewichts-% für alle PBDE in elektrischen und elektronischen Neugeräten

- **2005:** Ausnahmegenehmigung zur der Richtlinie 2002/95/EG für DECA-BDE

Im Rahmen der Stockholm Konvention (POPs Review Committee), die weltweit die Herstellung und Verwendung von persistenten organischen Schadstoffen (Persistent Organic Pollutants – POP) wie die Pflanzenschutzmittel Dieldrin und Aldrin verbietet, wurde auch PENTA-BDE zur Liste möglicher POPs hinzugefügt.

PENTA-BDE wird nun als Verdachtstoff, wie auch die Pflanzenschutzmittel Lindan und Chlordecon und das FSM Hexabrombiphenyl, ausführlich bewertet. Bei der nächsten Sitzung des Expertenkomitees im November 2006 soll endgültig entschieden werden, ob diese Chemikalien durch die Stockholm Konvention weltweit verboten werden.

Im Rahmen der Kommission zum Schutz der Meeresumwelt des Nordostatlantiks (Oslo and Paris Comissions – OSPAR) und des Ostseegebietes (Helsinki Commission – HELCOM) wurden alle bromierten FSM in die Gruppe der prioritären Chemikalien aufgenommen, für welche die Einleitung und Emission in Gewässer vermindert bzw. gestoppt werden soll (KEMMLEIN 2003a).

Nationale und internationale Umweltzeichen sehen zudem für unterschiedliche Produktgruppen eine Beschränkung oder ein Verbot für bromierte Flammschutzmittel oder PBDE vor. Die wichtigsten Ökolabel in Europa sind der „Blaue Engel“ in Deutschland und das internationale „TCO 95“-Zeichen. Zudem gibt es die europäische „Umweltblume“ und den „Nordic Swan“ für Skandinavien und Finnland.

Die Vorgaben gelten insbesondere für Computer, Monitore, Gehäuse und andere elektrische und elektronische Produkte mit einem Gewicht größer als 25 g bzw. 50 g. Die Umweltzeichen sind jedoch eine freiwillige Bezeichnung und haben keinen gesetzlichen Charakter. Produkte, die nicht den Umweltzeichen entsprechen, können ohne Handelsbeschränkungen in Verkehr gebracht werden (DanishEPA 1999).

Insbesondere die Richtlinie 2003/11/EG zur Beschränkung von Penta- und Octabromdiphenylether bildet die Grundlage für die Untersuchungen und Bewertungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

2.4 Methoden zur Bestimmung von PBDE aus Polymeren

Für die Analyse von polybromierten Flammschutzmitteln (z.B. PBB und PBDE) in Konzentrationen unter 5 % bis in den ppm-Bereich wird die Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) eingesetzt (BJÖRKLUND 2003, BRIT-TAIN 20004, KEMMLEIN 2000, KORYTAR 2005, SIEVERITZ 2005).

NOGUEIRAS 2004 entwickelte ein Verfahren zur Bestimmung von PBDE (bis BDE209) mittels GC/MS an einer 60 m-Säule. Dies ist auffällig, da die übliche PBDE-Analytik aufgrund der thermischen Instabilität insbesondere der hochbromierten PBDE, an kurzen GC-Säulen (5 – 15 m) durchgeführt wird. NORGUEIRAS 2004 findet eine Vielzahl von PBDE Kongeneren in den technischen Produkten PENTA-, OCTA- und DECA-BDE, dies könnte durch eine Zersetzung (Debromierung) während der gaschromatographischen Trennung begründet sein.

In der Literatur werden verschiedene Verfahren zur Bestimmung von PBDE aus Polymeren beschrieben.

1. Methoden, in denen das Polymer zunächst vollständig gelöst und dann die Polymermatrix durch Ausfällen abgetrennt wird und
2. Methoden, in denen das FSM durch Fest-Flüssig-Extraktion aus dem Polymer extrahiert wird.

Zudem werden qualitative Methoden beschrieben, die mittels Pyrolyse oder Thermo-desorption arbeiten (DANZER 1997, GEIßLER 2005, HOSAKA 2005, RIESS 1998a, RIESS 2000a, PÖHLEIN 2004).

DETTMER 2001, ZELINSKI 1993, LORENZ 1993, EBERT 1999 beschäftigen sich außerdem ausführlich mit der Analytik von polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen (PBDD/F). Die Bestimmung der PBDD/F wird dabei durch PBDE gestört (JAY 1997), da diese eine gegenüber den PBDF nur um zwei Masseneinheiten höhere Molekülmasse besitzen. Daher werden in der Ionenquelle des MS Fragmentationen gebildet, die nur mit einem hochauflösenden Massenspektrometer von den Molekülonen der PBDF unterscheidbar sind. Aus diesem Grund erfolgt nach der Fest-Flüssig-Extraktion eine Abtrennung der PBDE und eine Säuberung des Extraktes durch verschiedene chromatographische Säulen.

Insbesondere bei Recyclingprodukten, in denen von einem erhöhten PBDD/F-Gehalt ausgegangen werden kann, kann die Bestimmung der PBDE ebenfalls durch die

Anwesenheit von PBDD/F gestört werden. In diesem Fall muss die Unterscheidung dieser Analyte durch eine Untersuchung mittels eines hochauflösenden Massenspektrometers erfolgen.

2.4.1 Methoden unter Auflösen der Polymermatrix

Wird das Polymermaterial vollständig gelöst, gelangen alle Bestandteile (Polymermatrix und Additive) in Lösung. Dies führt zu einer hohen Ausbeute an Additiven im Extrakt und damit zu einer sehr guten Wiederfindung der Analyte. Die geringe thermische Belastung des Probenmaterials ist ein großer Vorteil dieser Methode, da eine Temperaturerhöhung während der Extraktion (z.B. bei der Soxhletextraktion) zu einer Veränderung der PBDE in der Probe führen kann.

Die gelösten Polymerbestandteile und weitere Additive (z.B. Weichmacher und Farbstoffe) können jedoch zu einer schnellen Verschmutzung des GC/MS-Systems führen sowie die Auflösung des Chromatogramms verschlechtern (z.B. durch Peak tailing). Daher müssen diese Verunreinigungen vor der GC/MS-Analyse abgetrennt werden. Dies geschieht durch Zugabe eines Lösungsmittels mit anderer Polarität, welches zu einer Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes führt und somit die Löslichkeit des Polymers herabsetzt. Bei Zusatz eines ausgewählten Lösungsmittels fällt das Polymer aus und die Additive bleiben in der Lösung zurück (MAEURER 2002). Bei diesem Fällvorgang können jedoch auch Additive gebunden oder adsorbiert werden, so dass es hier zu Verlusten kommen kann.

Die verwendete Lösungsmittelkombination (Lösungs- und Fällungsreagenz) muss auf das vorliegende Polymer abgestimmt werden. Dies gestaltet sich bei der Analytik von unbekanntem Proben schwierig und verlangt aufwendige Vorversuche. So werden in der Literatur je nach Polymertyp sehr unterschiedliche Lösungsmittel/Fällungsmittel-Kombinationen beschrieben (GfA 1999, HAMM 2001, IMAI 2003, KETTRUP, RIESS 1999, ZITKO 1999).

2.4.2 Methoden mittels Fest-Flüssig-Extraktion

Die klassische Methode zur Bestimmung von Inhaltstoffen aus Produkten und Erzeugnissen ist die Fest-Flüssig-Extraktion (wie Schütteln, Extraktion im Ultraschallbad, Soxhletextraktion, beschleunigte Lösungsmittel-Extraktion). Bei dieser Methodik

wird die Probe mit einem Lösungsmittel behandelt, das möglichst ausschließlich den interessierenden Analyten herauslösen soll.

ALTWAIQ 2003 vergleicht in seiner Arbeit verschiedene Extraktionsmethoden für bromierte FSM (darunter auch DECA-BDE) miteinander. Die Extraktion mit dem unpolaren superkritischem CO₂ lieferte nur geringe Extraktionsausbeuten (zwischen 6 und 20 % des Gesamtbromgehaltes). Der Zusatz eines Modifiers (Toluol, Acetonitril oder THF) erhöht die Polarität der superkritischen Phase und daher die Ausbeute der FSM (für DECA-BDE auf ca. 90 % des Gesamtbromgehaltes). Die höchsten Extraktionsausbeuten werden von einer Soxhletextraktion mit einem Toluol/n-Propanol (1:1) - Gemisch erhalten (für DECA-BDE ca. 99 % des Gesamtbromgehaltes).

BON HONG 2004 hat in seiner Arbeit zwei verschiedene Gummiprüben auf ihren PBDE Gehalt untersucht. Er wendet dazu eine einfache Fest-Flüssig-Extraktion (schütteln mit Toluol) mit anschließender Filtration über Glaswolle an. Um die Extraktionsausbeute noch zu steigern, wird diese Glaswolle inklusive der anhaftenden Polymerpartikel anschließend nochmals mittels Soxhletextraktion 24 h mit Toluol extrahiert. Die Aufreinigung der Proben erfolgt über eine Kieselgelsäule und eine Aluminiumoxidsäule, die Detektion über GC/MS. Es werden Wiederfindungsraten je nach PBDE-Isomer zwischen 57 und 101 % benannt. BON HONG 2004 weist in den untersuchten Proben viele verschiedene PBDE-Isomere nach, z.T. auch nicht näher identifizierte. Bei der Zuordnung der Isomere fällt eine ungewöhnliche Isomerenzusammensetzung auf: So liegt der ermittelte Gehalt des BDE47 ($81 \mu\text{g g}^{-1}$) weit unter dem des BDE66 ($3887 \mu\text{g g}^{-1}$). Zudem liegt ein hoher Gehalt an BDE71 vor. Diese Unstimmigkeiten zu der Isomerenverteilung in den technischen Produkten (s. Kap.2.1.5), könnte in der Art der Probe (Veränderung des technischen Produktes durch Lagerung oder Polymerherstellung) oder auch in einer fehlerhaften Zuordnung der Isomere begründet sein.

PÖHLEIN 2005 beschreibt ein Verfahren zur schnellen Bestimmung von PBDE in Polymeren. Er verwendet dazu eine Ultraschallextraktion (5 min) mit dem Extraktionsmittel iso-Propanol und anschließender Trennung und Detektion durch HPLC/UV. Die dargestellten Nachweisgrenzen liegen je nach Isomer zwischen 0,08 und 0,09 Gewichts-%.

Die Vor- und Nachteile einer Extraktion mittels beschleunigter Lösungsmittelextraktion (ASE) stellt RIESS 1998 vor und vergleicht die Extraktionsausbeuten mit denen der Soxhletextraktion. Bei einer deutlichen Verminderung des Zeitaufwandes um den Faktor 7, konnten mit der ASE 75 % (DECA-BDE) bis 80 % (OCTA-BDE) der Extraktionsausbeute der klassischen Soxhletextraktion (mit n-Propanol RIESS 1998b) erzielt werden. Dieses Verfahren eignet sich daher zum Screening von Proben auf PBDE.

Von SCHLUMMER 2005 wird eine Methode zur Bestimmung von bromierten FSM mittels HPLC/MS vorgestellt. Die Proben wurden in THF gelöst und mit Kieselgel gemischt. Nach dem Trocknen bei 30 °C, bleiben Kieselgelpartikel zurück an deren Oberfläche das Polymer in Form eines dünnen Films vorliegt. Dies erlaubt eine vollständige Extraktion des FSM durch die anschließende ASE mit iso-Octan. Als Nachweisgrenzen werden hier je nach Isomer Werte zwischen 1 und 100 µg g⁻¹ angegeben. Diese Methode eignet sich jedoch nicht für die Analytik von unbekanntem Proben, die sich nicht in THF lösen lassen. Zudem wurde die Vollständigkeit des Übertrags der Probe auf das Kieselgel nicht untersucht. Daher ist nicht immer eine quantitative Auftragung der Probe auf das Kieselgel zu erwarten (z.B. durch Ablagerung an die Oberfläche des Gefäßes) und ein Verkleben des Kieselgels, falls zuviel Polymerprobe in der Mischung enthalten ist, ist nicht auszuschließen.

WICHMANN 2002 beschreibt eine Methode zur Bestimmung von verschiedenen Schadstoffen (neben den FSM auch unterschiedliche Metalle) aus Elektroschrottproben. Die PBDE werden durch Soxhletextraktion in Lösung gebracht und anschließend mittels GC/MS vermessen. Der Vergleich der ermittelten PBDE-Gehalte mit den Gesamtbromgehalten zeigte jedoch, dass nur maximal 36 % des Bromgehaltes einer Probe über die untersuchten FSM zu erklären ist. Dies wird mit einer unvollständigen Extraktion der FSM oder der Anwesenheit von weiteren bromhaltigen Verbindungen erklärt.

2.4.3 Screeningverfahren

Da die PBDE in einem weiten Spektrum unterschiedlicher Produkte eingesetzt werden, ist es für die Analytik und Überprüfung des Grenzwertes hilfreich, so genannte Screeningverfahren als Hilfsmittel zu besitzen. Aufgrund dieser Screeningverfahren

kann ein Hinweis auf eventuell vorhandene PBDE erhalten werden. Dazu werden in der Literatur verschiedene Verfahren vorgestellt.

2.4.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Der Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) erlaubt eine schnelle Untersuchung der in Kunststoffen enthaltenen Elemente im Bereich von Natrium bis Uran.

Die Materialprobe wird dabei z.B. durch Röntgenstrahlung angeregt. Dabei werden kernnahe Elektronen von den inneren Schalen des Atoms entfernt. Fallen dann Elektronen aus höheren Energieniveaus auf diese Fehlstellen, wird Energie in Form von Fluoreszenz frei. Die Wellenlängen dieser emittierten Röntgenfluoreszenzstrahlen sind dabei elementspezifisch und werden von einem Strahlungsdetektor ausgewertet. So kann ein schnelles Screening auf das Vorkommen des Elements Brom innerhalb der zu untersuchenden Probe erfolgen. Der besondere Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sie zerstörungsfrei arbeitet und daher kein Aufschluss der Proben nötig ist. Andererseits ist die Methode in höchstem Maße matrixabhängig (VAN ELDIK 2000).

Zum Screening von Polymerproben auf bromierte FSM wurde die RFA auch von KEMMLEIN 2003 genutzt. Ziel dieser Untersuchungen war es, sowohl qualitative als auch semi-quantitative Aussagen über den Gehalt von bromierten FSM in den untersuchten Proben zu treffen. Für diese Untersuchungen lagen jedoch keine Referenzsubstanzen vor, so dass die Gesamtbromgehalte in den Proben nur als grobe Richtwerte unterteilt in drei Gehalts-Klassen (Gesamtbromgehalt kleiner als 3,5 %, zwischen 3,5 % und 6,5 % und über 6,5 %) angegeben werden konnten.

Auch im Bericht der britischen ERA Technology (GOODMAN 2004) zur Einhaltung der RoHS wird die RFA als Möglichkeit beschrieben, die Anwesenheit von Brom in der Probe nachzuweisen. Werden mittels RFA keine bromierten Komponenten gefunden, kann gemäß dieses Berichtes davon ausgegangen werden, dass keine PBDE in der Probe enthalten sind. GOODMAN 2004 sieht anschließend weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Art des FSM und dessen Gehalt vor.

2.4.3.2 Screening mittels Thermodesorption im Trockenschrank

Die Eigenschaft von schwerflüchtigen Stoffen sich an Oberflächen niederzuschlagen (der sogenannte Senkeneffekt, JANN 1999) kann als Screeningverfahren genutzt

werden. Der Effekt der Wandsättigung wird durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt, da sich unter diesen Bedingungen die PBDE-Emission aus der Probe erhöht (KEMMLEIN 2003, WENSING 2004).

Zur Bestimmung von sogenannten „fogging“-Effekten im Automobilbereich wird ein ähnliches Prinzip verwendet: Unter „Fogging“-Effekt wird die Anlagerung von zuvor aus Polymeren emittierten Verbindungen (wie z.B. Weichmachern) an Oberflächen verstanden, die dort dann Niederschläge bilden können. Im Automobilbereich handelt es sich um Filme die in der Fahrerkabine (insbesondere auch an der Frontscheibe) gebildet werden. Im Gebäudebereich können ganze Wohnungen mit einem schwarzen Niederschlag belegt werden („magic dust“, MORISKE 2001). Die Analyse dieses „Fogging“-Effektes erfolgt in mit Glasplatten bedeckten Bechergläsern, die in einem Wasserbad (70 bis 120 °C) für 16 Stunden erwärmt werden. Die Glasplatten werden mit Dichlormethan gespült und der Extrakt mittels GC/MS untersucht (LOOCK 1993).

2.5 Emissionsmessungen von schwerflüchtigen organischen Substanzen aus Produkten

Emissionsprüfkammern (EPK) dienen dazu, unter standardisierten Versuchsbedingungen, die durch ein Material in die Luft abgegebenen Substanzen zu bestimmen. Maßgebliche Grundlage für die Durchführung von Emissionsmessungen und die Gestaltung von Emissionsprüfkammern sind in mehreren europäischen Berichten (ECA-REPORT No. 2, No. 8, No. 13 und No. 18) und internationalen Standards (ECMA 328 2001) beschrieben. Diese sind in verschiedenen Normen (wie z.B. DIN EN ISO 16000 – 9 bis 11 und DIN 55666) umgesetzt. Allen Standards gemeinsam ist die Temperatur von 23 °C, bei der die Emissionsmessungen erfolgen. Bei der relativen Luftfeuchtigkeit bestehen unterschiedliche Festlegungen (überwiegend 50 %, teilweise 45 %).

Zudem sind weitere Anforderungen an die EPK zu stellen, insbesondere:

- Inerte EPK-Wände (z.B. Glas) zur Minimierung von Wandeffekten
- Manteltemperierung zur Minimierung von zeitlichen und räumlichen Temperatur-Gradienten
- Reinigungsfähigkeit der EPK zur Dekontamination zwischen den Versuchen
- Reinstluft- und Reinstwasserversorgung

Bei der Messung von schwerflüchtigen organischen Substanzen (Semi Volatile Organic Compounds – SVOC), treten aufgrund von Adsorptionen an die Kammerwände Probleme auf (JANN 1999, KEMMLEIN 2003). Zum einen wird ein Minderbefund in der Luft festgestellt, da die Analyten zunächst an die Wände der EPK adsorbieren. Zum anderen ist die Vergleichbarkeit zum Realraum mit seinen großen möglichen Senken (wie z.B. auch dem Hausstaub) schwierig. Zu den SVOC zählen neben den bromierten Flammschutzmitteln u.a. auch Phthalate, phosphororganische Verbindungen sowie bestimmte Biozide.

Bei den Untersuchungen im Rahmen des Projektes „Emission von Flammschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern“ wurden die Emissionsraten von unterschiedlichen FSM aus verschiedenen Produktgruppen mittels Emissionsprüfkammern und –zellen untersucht (KEMMLEIN 2003). Ausführliche Experimente liegen außerdem für phosphororganische FSM und Phthalsäureester vor (WENSING 2004), zudem wurden von JANN 1999 u.a. die Emission von Bioziden aus behandeltem Holz, wie auch aus anderen Materialien (SCHOKNECHT 2003) untersucht. Alle diese Studien spiegeln die wesentlichen Probleme der Emissionsmessungen von SVOC wieder.

Aufgrund der geringen zu erwartenden Luftkonzentration, ist eine aktive Probenahme notwendig, da nur hierbei eine ausreichende Anreicherung möglich ist. KEMMLEIN 2003 beschreibt im Gegensatz zu der Probenahmezeit über 28 Tage für flüchtige organische Substanzen (Volatile Organic Compounds – VOC) bei den bromierten FSM Probenahmezeiten von bis zu 200 Tagen. Die Luftprobenahme erfolgt bei JANN 1999 über Adsorption an Polyurethanschaum, da Polyurethanschaum aufgrund seiner Porosität den Vorteil bietet, ein im Vergleich zu anderen Adsorptionsmitteln (z.B. Tenax oder Kieselgel) höheres Probenahmenvolumen pro Zeiteinheit entnehmen zu können. Aufgrund der höheren Anreicherung verringern sich dadurch die Nachweisgrenzen der zu untersuchenden Substanzen. Zusätzlich weist der Polyurethanschaum eine Selektivität für mittel- und schwerflüchtige Substanzen auf, leichtflüchtige Substanzen (wie z.B. Lösungsmittel) werden unter den Probenahmebedingungen nicht adsorbiert.

Bei der Untersuchung von Computerarbeitsplätzen (Monitor, Rechner, Tastatur, Maus und Drucker) durch KEMMLEIN 2003 in einer 1 m^3 -Emissionsprüfkammer

konnten nur geringe Emissionen an PBDE (TetraBDE-Isomere und PentaBDE-Isomere) ermittelt werden. Um die an den Kammerwänden adsorbierte Komponenten zu bestimmen, wurde die leere Emissionsprüfkammer nach Beendigung des Versuchs bei 80 °C für 6 h ausgeheizt. Während dieses Vorgangs konnten neben den TetraBDE- und PentaBDE-Isomeren auch HexaBDE- und HeptaBDE-Isomere nachgewiesen werden. Die Emissionsquelle wird in diesem Fall in verschiedenen Bauelementen der Leiterplatte und des Mainboards sowie in diversen Kleinteilen vermutet, konnte jedoch nicht lokalisiert werden.

Zum Vergleich wurde ein Altgehäuse eines mit OCTA-BDE flammgeschützten Fernsehers auf die Emission von PBDE untersucht. In den Emissionsproben konnten ein TriBDE-, zwei TetraBDE- und zwei PentaBDE-Isomere nachgewiesen werden. An den Kammerwänden wurde das vollständige OCTA-BDE Produkt (s. Kap. 2.1.5.2) gefunden. Da die Probe zum Zeitpunkt der Untersuchung jedoch bereits über 20 Jahre alt war, konnte nicht mehr nachgeprüft werden, ob die nachgewiesenen PBDE mit geringerem Bromierungsgrad (< HexaBDE-Isomere) aufgrund der langen Lagerzeit durch Zersetzung von höherbromierten PBDE entstanden sind, oder ob sie im Produkt in Form von Verunreinigungen des verwendeten OCTA-BDE bereits bei der Herstellung enthalten waren. Es konnten flächenspezifische Emissionsraten von $4,5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für die HeptaBDE-Isomere, $1,5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für die OctaBDE-Isomere, $0,8 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für die NonaBDE-Isomere und $0,3 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für das DecaBDE-Isomer ermittelt werden.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Emission wurde eine bestückte Leiterplatte in zwei Testperioden einmal bei 23 °C und anschließend bei 60 °C untersucht (KEMMLEIN 2003). Die Untersuchungen bei 23 °C zeigten neben phosphororganischen Verbindungen eine Emission von TriBDE- und TetraBDE-Isomeren in Konzentrationen zwischen 1 und 3 ng m^{-3} . Der Emissionsprüfkammerversuch bei 60 °C zeigte einen deutlichen Konzentrationsanstieg der nachgewiesenen PBDE und es konnten weitere PBDE identifiziert werden. So wurde für BDE47 ein Anstieg auf bis zu 500 ng m^{-3} festgestellt. Des Weiteren konnten drei PentaBDE-Isomere (BDE85, BDE99 und BDE100), ein weiteres TriBDE-Isomer (BDE17) und ein HexaBDE-Isomer (BDE154) nachgewiesen werden. Bei der Bestimmung der Emission des DecaBDE-Isomers aus synthetischem, vulkanisiertem Kautschuk und aus

einem flammgeschützten Polstermöbel, konnte weder mittels Luftprobenahme noch durch Spülen der Kammerwände eine Emission nachgewiesen werden (KEMMLEIN 2003). Hier ist nicht auszuschließen, dass aufgrund mangelnder Löslichkeit, zu hoher Nachweisgrenze, möglicher Zersetzung und starker Adsorption an den Kammerwänden die Verbindung analytisch nicht erfasst wurde.

Bei den Untersuchungen von KEMMLEIN 2003 zeigt sich eine gute Anwendbarkeit von EPK für bromierte FSM mit bis zu sechs Bromatomen. Mit zunehmender Schwerflüchtigkeit verstärkt sich der Einfluss von Senkeneffekten und erschwert die Bestimmung der Emission. Bei den Untersuchungen lagen jedoch Produkte vor, die meist keinen bekannten Gehalt an PBDE aufwiesen, daher war es nicht möglich den Einfluss des FSM-Gehaltes auf die Emission abzuschätzen.

2.6 Emissionsmessungen unter Temperaturerhöhung

Elektrische und elektronische Geräte erwärmen sich während des Betriebes; Temperaturen zwischen 60 °C und 80 °C an einzelnen Bauteilen sind hierbei keine Seltenheit. Bei diesen forcierten Bedingungen ist aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes (Clausius-Clapeyron-Gleichung) mit einer erhöhten Emission der PBDE zu rechnen.

Zur Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Substanzen (VOC) bei thermischer Beanspruchung von Kunststoffen wurde von WOLF 2000 und HEITMANN 1999 eine als „Purge-and-trap“ bezeichnete Methode vorgestellt. Die Mobilisierung der VOC aus dem Polymer findet dabei in einem 500 mL Dreihalskolben statt. Es werden 100 mg des zerkleinerten Materials auf den Boden des Kolbens platziert. Um die Betriebsbedingungen eines elektrischen Gerätes zu simulieren, wird der Dreihalskolben während der Probenahme von außen mit einem Heizmantel beheizt. Die Luftzufuhr erfolgt über eine Stickstoffflasche, die Probenahme auf Adsorptionsröhrchen (Tenax). Die gesammelten Substanzen werden nach Kryofokussierung mittels Thermodesorptions-GC/MS untersucht. Die gleiche Methode wurde auch von GOUTEUX 2005 für die Bestimmung von flüchtigen bromierten Substanzen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Eignung dieses Versuchsaufbaus für die Untersuchung der Emissionseigenschaften von SVOC unter Temperaturerhöhung getestet.

2.7 Lichtbedingte Debromierung von DECA-BDE

Die lichtbedingte Debromierung von DECA-BDE wurde bisher insbesondere in organischen Lösungsmitteln untersucht (BEZARES-CRUZ 2004, DA ROSA 2003, ERIKSSON J 2001, PALM 2004, SÖDERSTRÖM 2004). Bei diesen Untersuchungen wurden niedriger bromierte Diphenylether als Reaktionsprodukte beobachtet (bis zu HexaBDE-Isomere) (SELLSTRÖM 1998). SÖDERSTRÖM 2004 vergleicht die Debromierungsprodukte von BDE209 in verschiedenen Matrices und kommt dabei zu dem Schluss, dass keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Matrices vorliegen. Es werden unabhängig von der Matrix NonaBDE- bis TetraBDE-Isomere gefunden. Jedoch unterscheiden sich die Ergebnisse stark in der Halbwertszeit des DecaBDE-Isomers. In Toluol und Sedimenten liegen Halbwertszeiten von weniger als 15 min vor, in anderen Matrices variieren sie zwischen 40 und 200 h.

Als Lichtquellen werden bei photochemischen Untersuchungen meist Quecksilberlampen mit Licht definierter Wellenlängen oder Sonnenlicht verwendet. Eine gute Übersicht dazu gibt MILL 1985. Zur Zeit liegen keine Photoabbaustudien zum PENTA- und OCTA-BDE vor (RA DECA 2002). Im Rahmen dieser Arbeit wird daher die Veränderung eines Produktes unter UV-Bestrahlung insbesondere in Hinblick auf die Zusammensetzung und die Emission von PBDE untersucht. Dabei wird der Schwerpunkt auf eine mögliche Überschreitung des gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwert für die Penta- und OctaBDE-Isomere (s. Kap. 2.3) durch eine UV-bedingte Debromierung von DECA-BDE gelegt. Die verwendete Lichtquelle muss eine erhöhte Beleuchtungsstärke bei sonnenlichtähnlichem Spektrum (gefiltert durch Fensterglas) aufweisen, um die Veränderungen forciert untersuchen zu können (ISO 4892-3 1995, ASTM D 4674-02a 2005, ASTM G 151-00 2005, ASTM G 154-00a 2005).

3 Überblick über die durchgeführten Untersuchungen

I. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte zunächst ein Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von PBDE in Polymeren entwickelt werden.

Folgende Teilschritte wurden untersucht und optimiert:

1. Entwicklung einer **GC/MS-Methode** zur Bestimmung der PBDE
 - a. Auswahl der untersuchten PBDE-Isomere und der charakteristischen Massen zur Quantifizierung
 - b. Aufstellung der Kalibrierfunktionen mit wichtigen Verfahrenskennwerten
 - c. Überprüfung der Varianzenhomogenität
 - d. Bestimmung der Reproduzierbarkeit des GC/MS-Systems
2. Bestimmung der **Zusammensetzung der technischen PBDE-Produkte** (PENTA-BDE, OCTA-BDE und DECA-BDE) und Vergleich zu den Literaturdaten
3. **RFA** als Screeningverfahren für PBDE in Polymeren
4. **Thermodesorption** im Trockenschrank als Screeningverfahren für PBDE in Polymeren; Optimierung der folgenden Parameter:
 - a. Auswahl des Extraktionsmittels
 - b. Dauer der thermischen Belastung
 - c. Einfluss der Größe des Gefäßes der Thermodesorption
 - d. Einfluss der Extraktionstemperatur
 - e. Einfluss der Probenbeschaffenheit
 - f. Ermittlung der Nachweisempfindlichkeit auch für höherbromierte PBDE
5. **Probenvorbereitung und –homogenisierung** mittels Schwing- und Zentrifugalmühle; Optimierung der folgenden Parameter:
 - a. Mahldauer und -frequenz
 - b. Einwaage
6. **Probenextraktion**: Vergleich der Soxhletextraktion, der Extraktion im Ultraschallbad und der Beschleunigten Lösungsmittlextraktion (ASE); je nach Verfahren Optimierung der folgenden Parameter:
 - a. Auswahl des Extraktionsmittels

- b. Optimierung der Extraktionszeit / Extraktionszyklen
- c. Überprüfung auf Vollständigkeit der Extraktion
- d. Abhängigkeit von der Polymerart
- e. Einfluss einer Quellzeit
- f. Optimierung der Extraktionstemperatur

7. **Clean-up** mittels Minikieselgelsäule; Bestimmung der Wiederfindung

8. **Methodenvalidierung** des Analyseverfahrens für PBDE in Polymeren:

- a. Ermittlung der Wiederfindung, Untersuchung von Matrixeinflüssen
- b. Ermittlung der Wiederholstandardabweichung
- c. Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze
- d. Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision

9. **Untersuchung von Proben** mit unbekanntem PBDE-Gehalt

II. Als zweiter großer Abschnitt im Rahmen der Dissertation wurden Messungen mit Hilfe von Emissionsprüfkammern (EPK) an mit PBDE flammgeschützten Polymeren durchgeführt.

1. **Messungen in einer 0,023 m³-EPK** (in Anlehnung an DIN EN ISO 16000-9);

Untersuchung folgender Einflussfaktoren:

- a. Abhängigkeit der Emissionsrate von der PBDE-Konzentration
- b. Emissionsverhalten einer mit OCTA-BDE flammgeschützten Probe

2. **Messungen in einer 0,0007 m³-EPK** (Purge-and-trap beheizt);

Untersuchung folgender Einflussfaktoren:

- a. Abhängigkeit der Emissionsrate von der Temperatur
- b. Emissionsverhalten hochbromierter PBDE unter forcierten Bedingungen

3. **Messungen in einer 0,009 m³-EPK** (unter Einfluss von UV-Licht) Emissionsverhalten einer mit PENTA-BDE bzw. DECA-BDE flammgeschützten Probe

III. Aus diesen Untersuchungen soll die inhalative Exposition des Menschen und deren Beeinflussung durch äußere Bedingungen abgeschätzt werden.

4 GC/MS-Methode zur Bestimmung von PBDE

4.1 Auswahl der PBDE-Isomere und von charakteristischen Massen

Die Auswahl der untersuchten Isomere erfolgt in Anlehnung an die in den technischen Produkten enthaltenen Isomere (s. Kap. 2.1.5) sowie deren kommerzielle Verfügbarkeit. Aus diesen Gründen wurden folgende PBDE-Isomere quantifiziert:

- die TriBDE-Isomere BDE 17 und BDE28
- die TetraBDE-Isomere BDE47 und BDE66,
- die PentaBDE-Isomere BDE85, BDE99 und BDE100,
- die HexaBDE-Isomere BDE138, BDE 153 und BDE154,
- das HeptaBDE-Isomer BDE183,
- die OctaBDE-Isomere BDE196, BDE197 und BDE203,
- die NonaBDE-Isomere BDE206 und BDE 207 und
- das DecaBDE-Isomer BDE209.

Die Analyse der PBDE mittels GC/MS (s. Kap. 9.2.2) erfolgte im SIM (Single Ion Monitoring)-Modus unter Verwendung folgender charakteristischer Massenspuren (Massenspektren der PBDE: s. Anhang 11.4). Zur Quantifizierung wurden die unterstrichenen Massenspuren verwendet.

TriBDE	(M^+-2Br) , M^++4 , M^+	<u>245.9</u> , 407.8, 403.6
TetraBDE	$(M^+-2Br)+2$, $(M^+-2Br)+4$, M^++4	<u>325.6</u> , 327.6, 485.5
PentaBDE	$(M^+-2Br)+2$, $(M^+-2Br)+4$, M^++4	<u>403.7</u> , 405.7, 563.6
HexaBDE	$(M^+-2Br)+6$, $(M^+-2Br)+8$, M^++6	<u>483.5</u> , 485.5, 641.6
HeptaBDE	$(M^+-2Br)+2$, $(M^+-2Br)+4$, M^++6	<u>561.5</u> , 563.5, 723.6
OctaBDE	$(M^+-2Br)+6$, $(M^+-2Br)+8$, M^++8	<u>641.6</u> , 643.6, 801.5
NonaBDE	$(M^+-2Br)+4$, $(M^+-2Br)+6$, M^++8	<u>719.8</u> , 721.8, 881.8
DecaBDE	$(M^+-2Br)+8$, $(M^+-2Br)+6$, M^++10	<u>799.8</u> , 797.8, 959.2

Als Interne Standards wurden $^{13}C_{12}$ -3,3',4,4'-TetraBDE ($^{13}C_{12}$ -TetraBDE), Decachlorobiphenyl (CB209) und 4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl (DBOFB) verwendet.

Dabei dienten DBOFB und CB209 zur Überprüfung der Verfahrensschritte bei der Extraktion der Polymere. Da bei der Extraktion große Lösungsmittelvolumina zum Einsatz kommen, wurde DBOFB zur Kontrolle der Wiederfindung genutzt. Die Ergebnisse der PBDE-Analytik wurden jedoch aufgrund der nur eingeschränkten Ver-

gleichbarkeit zwischen dem Standard DBOFB und dem Analyten PBDE nicht über die Wiederfindung korrigiert. Als Grenzen für die Wiederfindung des DBOFB wurden 60 und 115 % festgelegt. Lag die Wiederfindung nicht in diesem Bereich wurde die Extraktion wiederholt. CB209 diene zur Korrektur der Injektion in das GC/MS-System und als Bezugsstandard zur Erstellung der Kalibrierung. Zur Überprüfung der Verfahrensschritte zur Aufarbeitung der Emissionsproben wurde $^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE verwendet. Hier diene der Standard zur Korrektur der Wiederfindung und als Bezugsstandard für die Kalibrierung.

Folgende Massenspuren dienen zur Identifizierung und Quantifizierung der drei Internen Standards (Massenspektren s. Anhang 11.5):

CB209	$\text{M}^+4, \text{M}^+6, (\text{M}^+-2\text{Cl})+4$	<u>497.5</u> , 499.6, 427.6
DBOFB	$\text{M}^+3, \text{M}^+2, (\text{M}^+-\text{FBr})+2$	<u>455.8</u> , 454.4, 357.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE	M^+4, M^+2	<u>497.9</u> , 495.9

4.2 Kalibrierfunktionen und Verfahrenskenndaten

Es werden zehn äquidistante Kalibrierstandards im Arbeitsbereich von 50 bis 500 ng mL^{-1} hergestellt (s. Kap. 9.6), welche sowohl alle ausgewählten PBDE-Isomere (s. Kap. 4.1), als auch die verwendeten Internen Standards ($C_{\text{CB209}} = 100 \text{ ng mL}^{-1}$, $C_{^{13}\text{C}_{12}\text{-TetraBDE}} = 100 \text{ ng mL}^{-1}$ und $\text{DBOFB} = 10 - 100 \text{ ng mL}^{-1}$) enthalten. Zudem werden zur Erweiterung des Bereiches nach oben und unten je zwei Standards (10 ng mL^{-1} , 30 ng mL^{-1} bzw. 750 ng mL^{-1} und 1000 ng mL^{-1}) hergestellt.

Daraus ergeben sich für die ausgewählten PBDE-Isomere je nach Internem Standard die in Anhang 11.6 exemplarisch genannten Kalibrierfunktionen mit der allgemeinen Gleichung:

$$\text{Response} \left[\frac{A_{\text{PBDE}}}{A_{\text{IS}}} \right] = a \cdot \frac{C_{\text{PBDE}}}{C_{\text{IS}}} + b \quad (4.1)$$

mit

- A_{PBDE} = Fläche des Peaks auf der Massenspur des PBDE-Isomers (s. Kap. 4.1),
- A_{IS} = Fläche des Peaks auf der Massenspur des Internen Standards (s. Kap. 4.1),
- a = Steigung und b = Achsenabschnitt.

Im niedrigen Bereich (10 bis 50 ng mL⁻¹) sind die hochbromierten PBDE (NonaBDE- und DecaBDE-Isomere) nicht nachweisbar.

Die relativen Verfahrensstandardabweichungen der Kalibrierungen (s. Anhang 11.6) sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Relative Verfahrensstandardabweichungen der Kalibrierungen in Abhängigkeit vom verwendeten Internen Standard

Interner Standard	Konzentrationsbereich	V _{xo}
¹³ C ₁₂ -TetraBDE	10 – 50 ng mL ⁻¹	8,3 – 23,1 %
	50 – 500 ng mL ⁻¹	3,5 – 14,3 %
	500 – 1000 ng mL ⁻¹	0,4 – 5,7 %
CB209	10 – 50 ng mL ⁻¹	2,5 – 18,3 %
	50 – 500 ng mL ⁻¹	5,0 – 14,9 %
	500 – 1000 ng mL ⁻¹	0,2 – 6,2 %

V_{xo} = relative Verfahrensstandardabweichung

Allgemein lässt sich sagen, dass die relativen Verfahrensstandardabweichungen, die mit Hilfe der beiden unterschiedlichen Internen Standards CB209 und ¹³C₁₂-TetraBDE ermittelt wurden, vergleichbare Ergebnisse aufweisen. Die relative Verfahrensstandardabweichung steigt mit abnehmender Konzentration, dies lässt sich auf die geringen Peakflächen bei niedrigen Konzentrationen zurückführen. Zudem fällt auf, dass sich die relativen Verfahrensstandardabweichungen mit Erhöhung des Bromierungsgrades stark verschlechtern. Dies ist besonders beim decabromierten BDE209 auffällig.

4.3 Überprüfung auf Linearität der Kalibrierungen

Zur Überprüfung der Linearität wurden die Kalibrierfunktionen mittels Anpassungstest nach Mandel untersucht. Dazu werden aus den Reststandardabweichungen der linearen Kalibrierfunktionen s_{y1} und der Kalibrierfunktionen 2. Grades s_{y2} die Differenzen der Varianzen DS^2 berechnet. Daraus wird der Prüfwert PW ermittelt (FUNK 1992) und mit dem Tabellenwert F ($f_1 = 1$, $f_2 = 7$, $P = 99\%$) verglichen. Ist PW kleiner oder gleich F wird durch die Kalibrierfunktion 2. Grades keine signifikant bessere Anpassung erreicht. Die Kalibrierung ist linear. Die Linearität konnte exemplarisch für ein PBDE-Isomer je Bromierungsgrad unter Bezug auf den Internen Standard CB209 für den Arbeitsbereich 50 bis 500 ng mL⁻¹ nachgewiesen werden (s. Tabelle 4.2), wobei

im Verlauf der Untersuchungen z.T. auch Kalibrierungen erhalten wurden, welche durch eine quadratische Anpassung besser beschrieben werden konnten.

Tabelle 4.2: Überprüfung der Linearität der Kalibrierungen

	s_{y1} [ng mL ⁻¹]	s_{y2} [ng mL ⁻¹]	DS^2 [ng ² mL ⁻²]	PW	F(1; 7; 99 %)
BDE28	0,5117	0,5439	0,0240	0,1	12,25
BDE47	0,2128	0,1543	0,1957	8,2	
BDE99	0,1350	0,0939	0,0840	9,5	
BDE153	0,0690	0,0462	0,0232	10,9	
BDE183	0,0281	0,0230	0,0026	4,9	
BDE197	0,0140	0,0107	0,0008	6,7	
BDE207	0,0074	0,0072	0,0001	1,3	
BDE209	0,0047	0,0067	-0,0001	-2,6	

s_{y1} = Reststandardabweichung der linearen Kalibrierung, s_{y2} = Reststandardabweichung der Kalibrierung 2. Grades, DS^2 = Differenz der Varianzen, PW = Prüfwert, F (f_1 , f_2 , P) = Tabellenwert

4.4 Überprüfung der Varianzhomogenität im Arbeitsbereich

Zur Überprüfung der Varianzhomogenität werden jeweils zehn Standardproben der Konzentration 50 ng mL⁻¹ sowie der Konzentration 500 ng mL⁻¹ getrennt analysiert. Jeder dieser erhaltenen Datensätze wird mit Hilfe des Grubbs'schen Ausreißer-tests (FUNK 1992) auf Ausreißer geprüft. Die ermittelten Ausreißer werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Die Varianzen s^2 der beiden Datenreihen werden für jedes Isomer mittels F-Test (FUNK 1992) miteinander verglichen. Ist der berechnete Prüfwert PW kleiner oder gleich dem Tabellenwert F ($f_1 = 9$, $f_2 = 8$, P = 99 %) kann von Varianzhomogenität ausgegangen werden.

Die Homogenität der Varianzen wurde exemplarisch für die ausgewählten Penta-BDE- und OctaBDE-Isomere mittels F-Test nachgewiesen. Bei der Wiederholung dieser Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass dieser Test negativ ausfällt, wenn sehr geringe Varianzen im kleinen Konzentrationsbereich (bis 50 ng mL⁻¹) vorliegen.

Tabelle 4.3: Methodenvalidierung: Überprüfung der Varianzhomogenität für die PentaBDE- und OctaBDE-Isomere (Interner Standard CB209)

	Konzentration [ng mL ⁻¹]	Mittelwert Response	Varianz s ²	PW	F (9; 8, 0,99)
BDE100	50	0,3511	0,000183	3,50	5,47
	500	6,1489	0,000640		
BDE99	50	0,3135	0,000378	2,18	
	500	5,0445	0,000823		
BDE85	50	0,2766	0,000195	4,06	
	500	4,0365	0,000792		
BDE197	50	0,0520	0,000007	1,09	
	500	0,5949	0,000008		
BDE203	50	0,0357	0,000012	1,06	
	500	0,4344	0,000013		
BDE196	50	0,0514	0,000014	1,81	
	500	0,6340	0,000008		

PW = Prüfwert, $F(f_1, f_2, P)$ = Tabellenwert

4.5 Reproduzierbarkeit des GC/MS-Systems

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden unter Wiederholbedingungen Mehrfachbestimmungen ($n = 10$) eines Kalibrierstandards durchgeführt ($c = 250 \text{ ng mL}^{-1}$). Die Tabelle 4.4 gibt die relative Standardabweichung [%] der Responsewerte exemplarisch für ein Isomer je Bromierungsgrad unter Bezug auf den Internen Standard CB209 wieder.

Tabelle 4.4: Reproduzierbarkeit des GC/MS-Systems ($c = 250 \text{ ng mL}^{-1}$)

	relative Standardabweichung [%]
BDE28	2,3
BDE47	5,7
BDE99	2,2
BDE153	2,4
BDE183	3,6
BDE197	9,4
BDE207	5,6
BDE209	4,8

Die Reproduzierbarkeit des GC/MS-Systems liegt je nach Kongener zwischen 2 und 9 %. Die Reproduzierbarkeit der Messungen unter Bezug auf den Internen Standard $^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE wurde KEMMLEIN 2003 entnommen. Die Reproduzierbarkeit lag hier bei einer Zehnfachbestimmung und einer Konzentration von 250 ng mL^{-1} je nach Isomer zwischen 2 und 4 %.

4.6 Nachweis- und Bestimmungsgrenze der Messungen in den EPK

Zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die Bestimmung der PBDE aus den PU-Schaum-Extrakten wird ein gering konzentrierter matrixbelasteter PU-Schaum fünfmal untersucht. Dazu erfolgt eine Probenahme über 14 Tage an einer nicht beladenen Emissionsprüfkammer, der PU-Schaum wird extrahiert (s. Kap. 9.14.1) und $500 \mu\text{L}$ des Extraktes mit $10 \mu\text{L}$ einer PBDE-Standardlösung (je PBDE-Isomer: $c = 1 \mu\text{g mL}^{-1}$, $c_{\text{BDE209}} = 50 \mu\text{g mL}^{-1}$) versetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Aus der Standardabweichung kann gemäß DIN 32 645 die Nachweis- und Bestimmungsgrenze ermittelt werden (s. auch Kap. 5.7.4).

Zur Bestimmung der analytischen Grenzen der Emissionsmessungen muss das Probenahmenvolumen berücksichtigt werden. So ergeben sich bei einem durchschnittlichen Probenahmenvolumen von 30 m^3 je nach Isomer Nachweisgrenzen zwischen $0,1$ und $0,5 \text{ ng m}^{-3}$ und Bestimmungsgrenzen zwischen $0,2$ und $1,3 \text{ ng m}^{-3}$.

Tabelle 4.5: Nachweis- und Bestimmungsgrenze [ng mL^{-1}] für die Bestimmung von PBDE aus matrixbelasteten PU-Schaum-Extrakten

	MW [ng mL^{-1}]	s_x [ng mL^{-1}]	x_{NG} [ng mL^{-1}]	x_{BG} [ng mL^{-1}]
BDE17	20,2	0,5273	2	7
BDE47	29,1	2,5282	10	31
BDE99	33,3	3,1093	13	38
BDE153	28,4	1,1845	5	15
BDE183	24,6	1,0310	4	13
BDE197	21,4	0,8556	4	11
BDE209	51,5	1,9308	8	24

MW = Mittelwert; s_x = Standardabweichung, x_{NG} = Nachweisgrenze, x_{BG} = Bestimmungsgrenze

5 Untersuchungen zur Entwicklung eines Analyseverfahrens für PBDE in Polymeren

Zur Überprüfung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte für die PentaBDE- und OctaBDE-Isomere in Produkten und Erzeugnissen (Richtlinie 2003/11/EG, s. Kap. 2.3) ist ein standardisiertes Analyseverfahren unerlässlich. Dazu muss zunächst die Zusammensetzung der industriell verwendeten technischen PBDE-Produkte bestimmt werden.

5.1 Zusammensetzung der technischen PBDE-Produkte

Die technischen Produkte werden mittels GC/MS (s. Kap 4) auf Ihre Isomerenzusammensetzung untersucht.

5.1.1 Zusammensetzung PENTA-BDE

Die Ergebnisse der Untersuchungen der technischen PENTA-BDE-Formulierungen DE-71 und DE-60F der Fa. GLCC sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst und das Chromatogramm ist im Anhang 11.7 dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Literaturangaben (WHO 1994).

Tabelle 5.1: Zusammensetzung von zwei technischen PENTA-BDE Produkten

PENTA-BDE		Zusammensetzung [%]		WHO 1994
		DE-71	DE-60F	
BDE17	TriBDE-Isomere	+	+	0 – 1 %
BDE28		0,7	0,9	
BDE47	TetraBDE-Isomere	33,6	27,2	24 – 38 %
BDE66		1,2	1,7	
BDE100	PentaBDE-Isomere	12,7	9,7	50 – 62 %
BDE99		42,4	47,6	
BDE85		2,0	3,0	
BDE154	HexaBDE-Isomere	3,9	4,6	4 – 12 %
BDE153		3,6	5,2	
BDE138		+	+	

+: nachweis- aber nicht quantifizierbar

Die beiden Produkte DE-71 und DE-60F unterscheiden sich in ihrer Isomerenzusammensetzung. Die Isomerenverteilung des Produktes DE-60F ist im Vergleich

leicht in Richtung der höherbromierten Isomere (PentaBDE- und HexaBDE-Isomere) verschoben.

Anhand dieser Untersuchungen werden für die Überprüfung des gemäß Richtlinie 2003/11/EG (s. Kap. 2.3) gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes von 0,1 Gewichts-% PentaBDE-Isomere, die drei im technischen PENTA-BDE Produkt identifizierten PentaBDE-Isomere (BDE85, BDE99 und BDE100) ausgewählt.

5.1.2 Zusammensetzung OCTA-BDE

Die Ergebnisse der Untersuchungen der technischen OCTA-BDE-Formulierung DE-79 der Fa. GLCC sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst, das Chromatogramm im Anhang 11.7 dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten (WHO 1994).

Tabelle 5.2: Zusammensetzung des technischen OCTA-BDE Produkts DE – 79

OCTA-BDE		Zusammensetzung [%]	WHO 1994
BDE154	HexaBDE-Isomere	1,2	10,5 – 12,0 %
BDE153		8,2	
BDE138		0,2	
BDE183	HeptaBDE-Isomere	44,0	43,7 – 44,5 %
BDE190		2,3	
BDE197	OctaBDE-Isomere	21,2	31,3 – 35,3 %
BDE203		5,7	
BDE196		9,1	
BDE207	NonaBDE-Isomere	8,2	9,5 – 11,3 %
BDE209	DecaBDE-Isomer	0	0 – 0,7 %

Aufgrund der eigenen Untersuchungen und der Literaturstudie werden für den gemäß Richtlinie 2003/11/EG (s. Kap. 2.3) gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwert von 0,1 Gewichts-% OctaBDE-Isomere, die drei im technischen OCTA-BDE Produkt identifizierten OctaBDE-Isomere (BDE196, BDE197 und BDE203) ausgewählt.

5.1.3 Zusammensetzung DECA-BDE

Die bestimmte Zusammensetzung des technischen DECA-BDE-Produkts DE-83 der Fa. GLCC (Ergebnisse: Tabelle 5.3, Chromatogramm: Anhang 11.7) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten (RA DECA-BDE 2002).

Tabelle 5.3: Zusammensetzung des technischen Produkts DE – 83 (DECA-BDE)

DECA-BDE	Zusammensetzung [%]		RA DECA-BDE 2002
BDE207	NonaBDE-Isomere	2	2,5 %
BDE206		1	
BDE209	DecaBDE-Isomer	97	97,4 %

5.2 Screening-Verfahren

Vor der Analyse der PBDE mittels GC/MS sollte zunächst ein Screening der entsprechenden Proben durchgeführt werden. Aufgrund dieser vorgeschalteten möglichst schnellen und zerstörungsfreien Untersuchung werden Anhaltspunkte ermittelt, die auf das Vorkommen von PBDE hindeuten. Screeningtests liefern eindeutige Hinweise, aber keine quantitativ bewertbaren Ergebnisse, daher müssen die Produkte, die durch das Screening als möglicherweise PBDE-haltig identifiziert wurden, weiter untersucht werden. Als Screening-Verfahren wurden die Röntgenfluoreszenzanalyse (s. Kap. 5.2.1) und die Thermodesorption im Trockenschrank (s. Kap. 5.2.2) getestet. Während mit der RFA nur das Vorkommen von Brom in der Probe nachgewiesen werden kann, kann die Thermodesorption direkte Hinweise auf die Anwesenheit von PBDE in der Probe liefern.

5.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der RFA wird die zu untersuchende Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt und dadurch zur Eigenstrahlung angeregt (s. Kap. 2.4.3.1). Die von der Probe daraufhin ausgesendete Röntgenstrahlung besteht aus verschiedenen, von den einzelnen Elementen der Probe erzeugten charakteristischen Wellenlängen. Durch die qualitative Bestimmung dieser charakteristischen Wellenlängen lässt sich feststellen, welche Elemente in der Probe vorliegen. Über die Intensität der einzelnen Wellenlängen kann, wenn ein Referenzmaterial vorhanden ist, ermittelt werden, in welcher Konzentration das jeweilige Elemente in der Probe vorhanden ist. Die Intensität der Linien ist zudem von der Schichtdicke der Probe und von der Messzeit abhängig. Daher müssen die erhaltenen Flächen auf eine definierte Schichtdicke (1 mm) und Messzeit (1 s) normiert werden. Das Ergebnis wird in der vorliegenden Arbeit als Signal-Nettointensität bezeichnet.

5.2.1.1 Bestimmung der Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit

Die Nachweisgrenze für die Bestimmung von Brom in einem polymeren Material wurde durch Messung von zertifiziertem Referenzmaterial (ERM® - EC680 bzw. ERM® - EC681) ermittelt. Die verwendeten Materialien enthalten gemäß Zertifikat $0,8 \text{ mg g}^{-1}$ (EC680) bzw. $0,098 \text{ mg g}^{-1}$ Brom (EC681) in Polyethylen.

Die Ergebnisse der RFA-Messung sind in Tabelle 5.4 dargestellt. In beiden Materialien konnte eindeutig Brom identifiziert werden. Durch eine Fünffachbestimmung der beiden Referenzmaterialien wurde die relative Standardabweichung für die Signal-Nettointensitäten für beide Konzentrationsbereiche mit 0,1 % bestimmt. Das Verfahren liefert somit reproduzierbare Ergebnisse.

Tabelle 5.4: Ermittlung der Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze der RFA

	Signal-Nettointensität*	
	EC680	EC681
Bromgehalt [mg g^{-1}] gemäß Zertifikat	0,8	0,098
Messung 1	153,6	21,2
Messung 2	164,8	24,7
Messung 3	130,1	18,8
Messung 4	132,5	25,8
Messung 5	159,7	26,0
Mittelwert	148,2	23,3
rel. Standardabweichung	0,1 %	0,1 %

* normiert auf Messzeit (1 sec) und die Schichtdicke (1 mm)

Zur weiteren Überprüfung der Nachweisempfindlichkeit und somit Eignung als Screeningverfahren für PBDE, wurde eine selbst hergestellte Probe (ABS mit ca. 1 % PENTA-BDE, s. Kap. 9.3.3) vermessen. Zur Herstellung einer Polymerplatte wurde das Polymergranulat in Dichlormethan gelöst, ca. 30 min auf einem Magnetrührer gerührt, anschließend in eine Aluminiumschale überführt und an der Luft getrocknet. Es wurden zudem Verdünnungen dieses Materials (1:20 und 1:10) hergestellt und vermessen. Die Schichtdicke der Proben liegt je nach verwendeter Menge des Polymeren zwischen 0,5 und 1,3 mm. Es ergeben sich für alle Proben eindeutige Bromsignale, die in Tabelle 5.5 mit den mittels Extraktion und anschließender GC/MS-Analyse ermittelten PBDE-Gehalten und den daraus mit Hilfe des Bromgehaltes des

technischen PENTA-BDE DE-71 (70 Gewichts-%) berechneten Bromgehalten verglichen werden. Es zeigt sich hier, dass die RFA auch für die Überprüfung von geringen PBDE-Gehalten (bis $0,4 \text{ mg g}^{-1}$) in der Probe geeignet ist.

Tabelle 5.5: Ermittlung der Nachweisempfindlichkeit der RFA-Untersuchung anhand einer selbst hergestellten Verdünnungsreihe (ABS/PENTA-BDE)

	PBDE-Gehalt (ermittelt mit GC/MS) [mg g^{-1}]	Brom-Gehalt (berechnet) [mg g^{-1}]	Signal-Nettointensität*
ABS/PENTA-BDE	8,6	6,0	2129
ABS/PENTA-BDE (1:10)	~ 0,9	~ 0,6	201
ABS/PENTA-BDE (1:20) 1.Messung	~ 0,4	~ 0,3	131

* normiert auf eine Messzeit von 1 s und einer Schichtdicke von 1 mm

Es ergibt sich eine lineare Kalibrierfunktion mit der Gleichung

$$\text{Signal-Nettointensität} = 355,6 \cdot \text{Bromgehalt} [\text{mg g}^{-1}] - 4,758$$

mit deren Hilfe aus der Signal-Nettointensität der RFA-Messung eine quantitative Aussage über den Bromgehalt der Probe getroffen werden kann.

Um diese Abschätzung zu überprüfen, erfolgt in Kap. 5.8 eine Gegenüberstellung der durch Extraktion von Proben ermittelten PBDE-Gehalte (bzw. dem daraus berechnete Bromgehalt) und dem mit Hilfe der o.g. Kalibrierung berechneten theoretischen Bromgehalt für die jeweiligen Proben.

Der Grenzwert der Richtlinie 2003/11/EG (Kap. 2.3) liegt bei 0,1 Gewichts-% bzw. 1 mg g^{-1} Summe der PentaBDE-Isomere bzw. Summe der OctaBDE-Isomere. Um den Bromgehalt in einem solchen flammgeschützten Produkt abschätzen zu können wird folgende Rechnung angestellt:

Würde ein Produkt theoretisch 1 mg g^{-1} PentaBDE-Isomere (Bromgehalt: 70 Gewichts-%) enthalten, entspräche dies einem Bromgehalt von $0,7 \text{ mg g}^{-1}$ in der Probe. OctaBDE-Isomere besitzen einen höheren Bromgehalt (80 Gewichts-%), somit entspräche ein Gehalt von 1 mg g^{-1} OctaBDE-Isomere in einem Produkt einem Bromgehalt von $0,8 \text{ mg g}^{-1}$. Diese beiden theoretischen Bromgehalte lassen sich mit Hilfe der RFA nachweisen (vgl. Tabelle 5.5).

Die Bestimmung des Bromgehaltes in der Probe lässt jedoch keine Rückschlüsse auf die Identität des FSM zu. Außerdem kann ein positives Ergebnis (Brom nachweisbar) neben dem Vorhandensein von PBDE auch auf andere Ursachen zurückzuführen sein, so können je nach Matrix auch andere bromierte FSM oder bromhaltige Substanzen (Lötstopplack) vorliegen. Wird mittels RFA in der Probe Brom nachgewiesen, muss eine vollständige Materialanalyse zur Überprüfung des Grenzwertes der Richtlinie 2003/11/EG erfolgen. Zeigt die RFA jedoch keinen Hinweis auf das Vorkommen von Brom in der Probe, kann eine Überschreitung des Grenzwertes ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund kann die RFA als ein Screening eingesetzt werden, das zwar falsch positive aber keine falsch-negativen Ergebnisse für PBDE liefert.

5.2.2 Screening mittels Thermodesorption im Trockenschrank

Beim Screening-Verfahren mittels Thermodesorption wird die zu untersuchende Polymerprobe in einen Erlenmeyerkolben eingebracht und im Trockenschrank erhitzt. Der Kolben wird anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel gespült und der Extrakt mittels GC/MS (s. Kap. 4) vermessen. Der genaue Aufbau und die Durchführung des Screenings sind in Kap. 9.7 beschrieben.

Der Einfluss von verschiedenen Parametern auf die Ausbeute ausgewählter PBDE-Isomere (BDE47 und BDE99) in der Lösungsmittel-Spülfraktion wurde anhand einer mit PENTA-BDE flammgeschützten Probe (Bezugsstoff 1, s. Kap. 5.8.1) untersucht und optimiert.

- Es zeigt sich für die untersuchten Isomere eine höhere Ausbeute bei der Extraktion mit Hexan/Aceton (v:v 1:1) (BDE47: 1244 ng g⁻¹, BDE99: 1591 ng g⁻¹) als mit Toluol (BDE47: 1077 ng g⁻¹, BDE99: 1224 ng g⁻¹).
- Die Dauer der Thermodesorption wurde parallel an acht gleichen Stücken des getesteten Bezugsstoffs 1 (s. Kap. 5.8.1) von 30 min bis 7 Stunden variiert, es zeigt sich mit 1482 ng g⁻¹ (BDE47) bzw. 2129 ng g⁻¹ (BDE99) ein Maximum ab einer Versuchsdauer von 5 Stunden.
- Der Einfluss der Größe des Erlenmeyerkolbens auf die Extraktionsausbeute wurde parallel an vier Kolben (50 mL, 100 mL, 250 mL und 500 mL) überprüft. Es ergab sich mit zunehmender Kolbenoberfläche eine Erhöhung der Extraktionsausbeute, wobei der Gehalt [ng g⁻¹] bezogen auf die Oberfläche des Er-

lenmeyerkolbens [cm^2] nahezu konstant bleibt (für BDE47 und BDE99 je ca. $20 \text{ ng g}^{-1} \text{cm}^{-2}$).

- Der Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute wurde in einem Parallelversuch über vier Schritte zwischen 40 und 100 °C untersucht. Bei Erhöhung der Temperatur steigt die Ausbeute exponentiell von 2162 ng g^{-1} (BDE47) bzw. 2128 ng g^{-1} (BDE99) bei 40 °C auf 20011 ng g^{-1} (BDE47) bzw. 20336 ng g^{-1} (BDE99) bei 100 °C. Wird die maximale Temperatur (100 °C) überschritten, verformt sich die Probe stark. Bei Versuchen mit einem thermoplastischen Polymerpulver (ABS mit PENTA-BDE, s. Kap. 9.3.3) zeigte sich ab einer Temperatur von 100 °C ein Verkleben mit dem verwendeten Becherglas.

Als Optimum ergibt sich für die getestete Probe (Bezugsstoff 1, s. Kap. 5.8.1) die Verwendung eines 500 mL Erlenmeyerkolbens, bei einer Temperatur von 100 °C und einer Dauer von 5 h . Das Spülen sollte mit einem n-Hexan/Aceton (1:1)-Gemisch erfolgen. Bei thermisch belastbaren Proben kann eine Erhöhung der Temperatur zu einer weiteren Steigerung der Ausbeute führen.

5.2.2.1 Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze erfolgt in Anlehnung an DIN 32645. Eine Probe (ABS mit ca. $0,1$ % PENTA-BDE, s. Kap. 9.4) wird fünfmal vermessen (Mittelwert: BDE47: $8,8 \text{ ng g}^{-1}$, BDE99: $7,9 \text{ ng g}^{-1}$). Aus der Standardabweichung (BDE47: $4,67 \text{ ng g}^{-1}$, BDE99: $4,22 \text{ ng g}^{-1}$) dieser Messung ergeben sich analog DIN 32 645 die Nachweis- und Bestimmungsgrenze (s. Kap. 5.7.4) exemplarisch für die Hauptisomere des technischen PENTA-BDE (BDE47 und BDE99) mit je 20 ng g^{-1} ; die Bestimmungsgrenze liegt bei je 55 ng g^{-1} .

5.2.2.2 Ermittlung des Einflusses der Probenbeschaffenheit

Um zu testen, in wieweit die Nachweisempfindlichkeit von der Beschaffenheit der Probe abhängig ist, wird die Probe PUR-Integralschaum mit 1 Gewichts-% PENTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) dreimal vermessen. Zum einen liegt die Probe als Pulver vor (mit Hilfe der Schwingmühle s. Kap. 9.8 hergestellt), des weiteren liegt die Probe als freigeschäumtes Produkt vor (alle Seiten mit offenen Poren) und die dritte Probe liegt als Platte vor (zwei Seiten glatt, ohne Poren, vier Seiten mit offenen Poren).

Es ergibt sich, dass der gefundene Gehalt von der Größe der Oberfläche abhängig ist. Beim Pulver ist die Oberfläche am größten, daher ist auch die spezifische Emission am höchsten (BDE47: 232 ng g⁻¹, BDE99: 138 ng g⁻¹). Bei der als Platte geschäumten Probe liegt die geringste Oberfläche vor und daraus resultiert die niedrige Emission von 136 ng g⁻¹ (BDE47) bzw. 81 ng g⁻¹ (BDE99). Die frei geschäumte Probe liegt zwischen den Werten für das Pulver und der als Platte geschäumten Probe (BDE47: 173 ng g⁻¹, BDE99: 117 ng g⁻¹), da der Analyt aus einer porenreichen Oberfläche (und durch die Poren vergrößerten Oberfläche) verstärkt emittieren kann.

5.2.2.3 Ermittlung der Nachweisempfindlichkeit

Als Screening-Verfahren zur Kontrolle der RL 2003/11/EG (s. Kap. 2.3) müssen mit Hilfe dieser Untersuchung auch Gehalte in der Nähe des Grenzwertes von 0,1 % Summe PentaBDE- bzw. OctaBDE-Isomere erfasst werden können. Dazu wurden Proben mit ca. 0,1 % PentaBDE-Isomere und 0,1 % OctaBDE-Isomere untersucht (s. Kap. 9.4). Es zeigt sich, dass bei den Proben die PENTA-BDE enthalten (ABS, PUR und EP mit je ca. 1 mg g⁻¹ PentaBDE-Isomere) eine eindeutige Emission von PentaBDE-Isomeren (zwischen 135 und 917 ng g⁻¹) nachgewiesen werden kann. Eine Emission von OctaBDE-Isomeren konnte selbst bei einem OctaBDE-Isomeren-Gehalt von ca. 12,5 mg g⁻¹ nicht nachgewiesen werden, ebenso zeigte die Untersuchung einer PS-Platte mit ca. 70 mg g⁻¹ DecaBDE-Isomer unter den verwendeten Versuchsbedingungen keine messbare Emission.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Verfahren nur für die niedrigbromierten PBDE bis zu den HexaBDE-Isomeren geeignet ist. Die höherbromierten PBDE können mit Hilfe dieses Screenings nicht erfasst werden. Dies könnte auf der geringen Flüchtigkeit oder der schlechten Nachweisgrenze der höherbromierten PBDE beruhen. Jedoch wurden die Parameter dieses Screenings nicht speziell für die Untersuchung der Octa- bzw. DecaBDE-Isomere und unterschiedliche Polymermatrices optimiert, so dass auch dies eine mögliche Ursache für das negative Ergebnis sein kann.

5.3 Probenvorbereitung und -homogenisierung

Anhand eines Vorversuchs zur Bestimmung der Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von der Korngröße des Polymers (s. Tabelle 5.6) kann gezeigt werden, dass eine geringere Korngröße zu einer höheren Extraktionsausbeute führt. Aus diesem Grund

und zur Homogenisierung der Materialien ist die Zerkleinerung der Proben notwendig.

Tabelle 5.6: Vorversuch zur Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von der Korngröße des Probenmaterials (Probe: ABS/PENTA-BDE, Einwaage: 100 mg, Extraktion: 2 h Soxhlet mit Toluol)

ABS/PENTA-BDE	Ermittelter Gehalt der PentaBDE-Isomere [mg g ⁻¹]
Pulver	4,1
Granulat	3,3
Platte	3,2

Zur Zerkleinerung und Homogenisierung der Probenmaterialien wurden verschiedene Methoden getestet. Die Proben müssen zunächst per Hand mit einer Schere oder Zange auf eine Größe von ca. 1 cm x 1 cm zerkleinert werden. Zu diesem Zweck kann auch eine Schneidmühle verwendet werden, welche jedoch nur für größere Probenmengen, wie Polymerabfall geeignet ist. Beim Mahlen von Polymeren muss berücksichtigt werden, dass es bei der Vermahlung zu einem Verkleben kommen kann. Dies kann durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff bei einer Temperatur von -196 °C unterbunden werden. Um ein Material zu erhalten, welches eine definierte Korngröße (500 bis 600 µm) besitzt, bieten sich Schwingmühlen oder Zentrifugalmühlen an.

5.3.1 Schwingmühle

Die Funktionsweise und Handhabung der Schwingmühle ist in Kap. 9.8 beschrieben. Zur Optimierung der Mahleffizienz und der erhaltenen Korngröße wurden verschiedene Parameter der Mühle variiert (Mahldauer, Mahlfrequenz, Einwaage) und anhand des Polymers ABS/PENTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) getestet (s. Anhang 11.3). Ziel war es, ein homogenes Produkt bei größter Einwaage und geringster Mahlzeit zu erhalten. Zur Abschätzung der Korngröße wird eine Lupe mit einer Skala von 0,1 mm verwendet.

- Bei der Optimierung der Mahldauer ergibt sich bei einer Einwaage von 3 g und einer Frequenz von 15 Hz ein Optimumbereich von 60 s bis 120 s, in dem das Polymer homogen mit einer Korngröße zwischen 800 und 200 µm vorliegt. Eine Mahldauer unter 60 s ist zu kurz, um eine vollständige Zerkleinerung zu

erreichen, über 120 s erfolgt dagegen durch die langsame Erwärmung der Probe ein Verklumpen der Polymerteilchen.

- Bei Variation der Einwaage (3 bis 9 g) ergibt sich bei einer Mahlfrequenz 25 Hz und einer Mahldauer 120 s ein Optimum von 5 g bei dem die Probe sehr homogen vorliegt.
- Die Erhöhung der Frequenz (Einwaage: 3,0 g, Mahldauer: 90 s) von 10 bis auf 20 Hz führte zu einer Verbesserung der Homogenität.

Für die Polymere PS, EP, PUR-Hartschaum und PUR-Integralschaum (s. Kap. 9.3.3) wurden die Parameter analog optimiert. Es ergeben sich die in Tabelle 5.7 zusammengefassten Ergebnisse.

Tabelle 5.7: Optimierte Parameter der Schwingmühle für die getesteten Polymere

Polymer	Mahlzeit [min]	Schwingfrequenz [Hz]	Einwaage [g]
ABS	2	25	5
PUR-H	1	20	1,5
PUR-I	1	20	1
PS	4	25	7
EP	3	25	7

PUR-H: PUR-Hartschaum; PUR-I: PUR-Integralschaum

5.3.2 Zentrifugalmühle

Die Funktionsweise und Handhabung der Zentrifugalmühle ist in Kap. 9.9 beschrieben. Durch das Auswechseln des Ringsiebs der Zentrifugalmühle können ohne großen Aufwand verschiedene Korngrößen (materialabhängig bis ca. 40 µm) erzeugt werden. Die Zentrifugalmühle kann ohne große Optimierungsschritte für alle Polymere eingesetzt werden, da hier die Korngröße mittels Siebeinsatz vorgegeben wird. Bei allen getesteten Proben (ABS, EP, PUR-H, PS) entstehen bei einem Siebeinsatz von 500 µm sehr homogene Produkte.

5.3.3 Vergleich der Schwing- und Zentrifugalmühle bei der Zerkleinerung von Polymeren

Mit Hilfe der Zentrifugalmühle können auch größere Mengen Polymer gemahlen werden, während die Probenmenge bei der Schwingmühle pro Mahlvorgang durch die

Größe der Zylinder stark beschränkt ist. Jedoch können bei der Schwingmühle in beiden Mahlbechern zeitgleich verschiedene Proben zerkleinert werden. Für kleine Probenmengen ist die Schwingmühle zudem besser geeignet, da die Probe nahezu vollständig gewonnen werden kann. Bei der Zentrifugalmühle werden insbesondere kleinere Probenmengen aufgrund der vielen probenführenden Teile nicht quantitativ erhalten.

Die Kühlung mit flüssigem Stickstoff gestaltet sich bei der Zentrifugalmühle schwieriger als bei der Schwingmühle. Während eine einmalige Kühlung der Mahlbecher bei der Schwingmühle ausreicht, muss bei der Zentrifugalmühle permanent flüssiger Stickstoff nachgefüllt werden. Die Reinigung der Mühle ist von entscheidender Bedeutung für eine Verhinderung der Querkontamination zwischen den Probematerialien. Während das Polymer bei der Schwingmühle in einem leicht zu reinigenden, abgeschlossenen Raum (Mahlbecher) vorliegt, verteilt sich die Probe im gesamten Probenraum der Zentrifugalmühle, welcher mit viel Sorgfalt gereinigt werden muss. Ist ausreichend Probenmaterial vorhanden, sollte die Mühle durch Mahlen mit Probenmaterial „gespült“ werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Zentrifugalmühle insbesondere für die Zerkleinerung von größeren Probenmengen geeignet ist. Für kleine Probenmengen unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff ist die verwendete Schwingmühle zweckmäßig.

5.4 Probenextraktion

In der Literatur werden verschiedene Extraktionsmittel, Extraktionsarten und -zeiten für die Extraktion von FSM aus Polymeren beschrieben (Kap. 2.4.2). Aufgrund der Vielzahl der möglichen Extraktionsbedingungen, wurden zunächst unterschiedliche Extraktionsmethoden (Soxhletextraktion, Extraktion im Ultraschallbad und eine beschleunigte Lösungsmittlextraktion) auf ihre Fähigkeit hin untersucht, PBDE aus dem Polymer quantitativ herauszulösen. Um die maximale Extraktionsausbeute zu ermitteln, wurden diese Methoden mit verschiedenen Extraktionsmitteln getestet und miteinander verglichen. Bei der Wahl des Extraktionsmittels wurden neben der maximalen Extraktionsausbeute, die Löslichkeit des Flammenschutzmittels und die Umweltverträglichkeit des Lösungsmittels berücksichtigt.

5.4.1 Berechnung der Wiederfindung (Extraktionsausbeute)

Zum Vergleich der verwendeten Extraktionsmethoden dient die Berechnung der Wiederfindung bzw. Extraktionsausbeute nach Formel (5.1).

$$\text{Wiederfindung [\%]} = \frac{m(\text{PBDE})_{\text{ermittelt}} \cdot 100 \text{ \%}}{m(\text{PBDE})_{\text{Herstellerangaben}}} \quad (5.1)$$

mit

$$m(\text{PBDE})_{\text{ermittelt}} = \text{ermittelter Gehalt [mg g}^{-1}\text{]}$$

$$m(\text{PBDE})_{\text{Herstellerangaben}} = \text{Gehalt nach Herstellerangaben [mg g}^{-1}\text{]}$$

Für die vorliegenden Modellpolymere (s. Kap. 9.3.3) wurden von den Herstellern die PBDE-Gehalte angegeben. Diese Angaben beziehen sich auf den Einsatz des technischen Flammenschutzmittelprodukts PENTA-BDE bzw. OCTA-BDE. Eine Umrechnung auf die Gehalte ausgewählter PBDE-Isomere (Tabelle 5.8) erfolgt unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der technischen Produkte (s. Kap. 5.1).

Tabelle 5.8: Berechneter PBDE-Isomeren Gehalt nach Herstellerangaben

	Berechneter Gehalt nach Herstellerangaben $m(\text{PBDE})_{\text{Herstellerangaben}}$ [mg g ⁻¹]	
	TetraBDE-Isomere	PentaBDE-Isomere
ABS/PENTA-BDE	3,5	5,7
PUR-H/PENTA-BDE	7,0	11,4
EP/PENTA-BDE	7,0	11,4
	HeptaBDE-Isomere	OctaBDE-Isomere
ABS/OCTA-BDE	13,7	10,6
PS/OCTA-BDE	13,7	10,6

5.4.2 Auswahl der Extraktionsmittel

In Anlehnung an Literaturangaben (s. Kap. 2.4.2) wurden Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität für die Untersuchungen ausgewählt: Cyclohexan, n-Hexan, n-Heptan, Toluol, i-Propanol, Methanol und zudem 1:1 (v:v) Mischungen aus n-Hexan bzw. n-Heptan und Aceton.

Bei der Wahl des Extraktionsmittels wurden sowohl die Umweltverträglichkeit und Sicherheitshinweise, als auch die Vorschriften zur Entsorgung berücksichtigt. Insbe-

sondere die Verwendung von n-Hexan kann problematisch sein, da es „möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinflussen kann“ (R 62). Cyclohexan und n-Heptan fallen wegen ihrer sehr giftigen Wirkung in der aquatischen Umwelt (R 50/53) auf. Zudem sollte bei der Auswahl des Extraktionsmittels die Löslichkeit der PBDE in diesen Lösungsmitteln berücksichtigt werden. Für die verwendeten Produkte DE-71, DE-60F, DE-79 und DE-83R liegen die in Tabelle 5.9 aufgeführten Herstellerangaben der Firma GLCC vor.

Tabelle 5.9: Löslichkeit der technischen PBDE-Produkte in verschiedenen Lösungsmitteln

	Löslichkeit [%]			
	PENTA-BDE		OCTA-BDE	DECA-BDE
	DE-71	DE-60F	DE-79	DE-83R
Methanol	2	6	0,3	< 0,1
Dichlormethan	100	100	12	0,1
Toluol	100	100	7	0,2

5.4.3 Soxhletextraktion

Die durchgeführten Extraktionen mittels Soxhlet sind in Kap. 9.10 beschrieben. Bei der Soxhletextraktion ist das Extraktionsmittel von entscheidender Bedeutung für die Vollständigkeit des Extraktionsprozesses. Zudem muss die Anzahl der Extraktionszyklen so optimiert werden, dass bei geringster Extraktionsdauer eine vollständige Extraktion gewährleistet ist. Die Temperatur des Heizpilzes ist nur für die Dauer der Extraktionszyklen von Bedeutung, sie beeinflusst das Ergebnis bei konstanter Anzahl der Zyklen nicht.

5.4.3.1 Auswahl des Extraktionsmittels

Unter Verwendung der verschiedenen Extraktionsmittel (Cyclohexan, n-Hexan, n-Hexan/Aceton (v:v 1:1), n-Heptan, n-Heptan/Aceton (v:v 1:1), Toluol, i-Propanol, Methanol, s. Kap. 5.4.2) wurden die Polymere ABS/PENTA-BDE und ABS/OCTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) extrahiert (Extraktionszeit 2 h \approx 15 bis 40 Extraktionszyklen, Einwaage 0,1 g, 70 mL Extraktionsmittel). Die nach Gleichung (5.1) berechneten Wiederfindungen sind in Abb. 5.1 dargestellt.

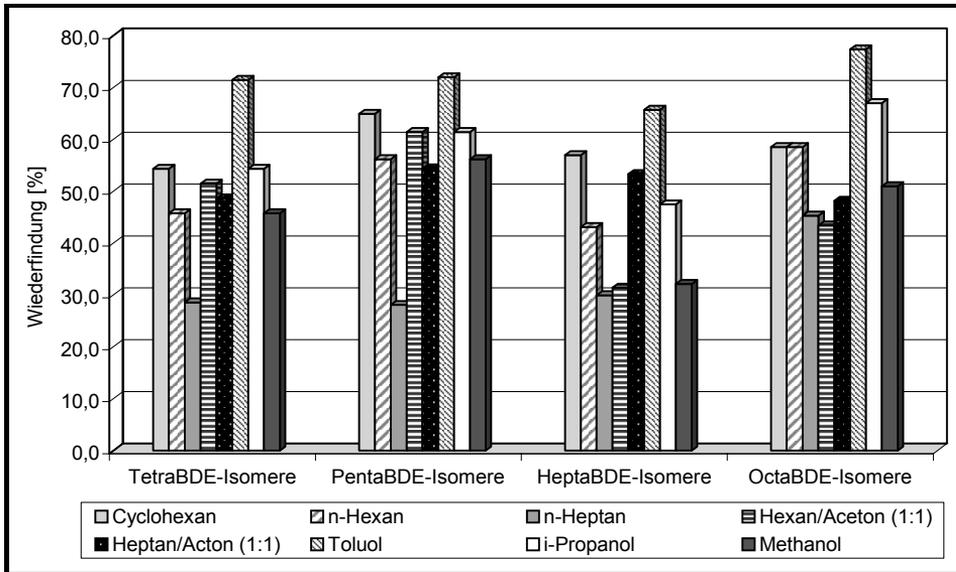


Abb. 5.1: Vergleich der Wiederfindung [%] ausgewählter Lösungsmittel für TetraBDE-, PentaBDE-, HeptaBDE- und OctaBDE-Isomere in ABS (Soxhletextraktion, 2 h, Einwaage 100 mg, 70 mL Lösungsmittel)

Aus den ermittelten Daten lässt sich schließen, dass Toluol als Extraktionsmittel für die Extraktion der PBDE bis zu den OctaBDE-Isomeren am besten geeignet ist. Die Extraktionsausbeuten liegen hier zwischen 66 % (Σ HeptaBDE-Isomere) und 77 % (Σ OctaBDE-Isomere).

5.4.3.2 Optimierung der Extraktionszeit

Ein Extraktionszyklus umfasst die Zeit, die das Extraktionsmittel benötigt, um den Extraktor zu füllen und wieder in den Destillationskolben zu fließen. Bei Toluol beträgt die Dauer eines Extraktionszyklus ca. 5 min. Durch eine Erhöhung der Extraktionszeit (und damit der Anzahl der Extraktionszyklen) wird getestet, welche Dauer für eine maximale Ausbeute erforderlich ist. Die Polymere EP/PENTA-BDE und ABS/OCTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) wurden für eine Dauer von 2 h, 7 h und 14 h mit Toluol extrahiert. Die nach Gleichung (5.1) berechneten Wiederfindungen sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst.

Tabelle 5.10: Einfluss der Extraktionsdauer auf die Wiederfindung (Proben: EP/PENTA-BDE und ABS/OCTA-BDE, Soxhlet, 70 mL Toluol, Einwaage 0,1 g)

Extraktionsdauer [h]	Wiederfindung [%]			
	EP/PENTA-BDE		ABS/OCTA-BDE	
	Σ TetraBDE- Isomere	Σ PentaBDE- Isomere	Σ HeptaBDE- Isomere	Σ OctaBDE- Isomere
2	92,9	82,5	65,7	77,4
7	92,9	79,8	74,5	78,3
14	85,7	86,8	77,4	77,4

Es zeigt sich, dass sowohl für die Extraktion der PentaBDE-Isomere als auch für die Extraktion der OctaBDE-Isomere eine zweistündige Extraktion mit Toluol ausreichend ist. Eine Erhöhung der Extraktionsdauer führt nur bei der Extraktion der HeptaBDE-Isomere zu einem geringen Anstieg der Extraktionsausbeute, jedoch ist auch hier der zusätzliche Zeitaufwand nicht gerechtfertigt.

5.4.3.3 Überprüfung der Vollständigkeit der Extraktion

Um die maximale Extraktionsausbeute zu erhalten, muss die Extraktion möglichst quantitativ erfolgen. Die Anzahl der Extraktionszyklen muss so hoch gewählt werden, dass im Probenmaterial keine PBDE mehr nachweisbar sind. Die Vollständigkeit der Extraktion wird durch wiederholte Extraktion ($n = 3$) der gleichen Probe überprüft (PUR/PENTA-BDE bzw. ABS/OCTA-BDE s. Kap. 9.3.3). In den Extrakten 2 und 3 sind keine PBDE mehr nachweisbar. Die einmalige Extraktion (2 h) erfolgt somit unter den gegebenen Bedingungen quantitativ und ist daher ausreichend.

5.4.3.4 Extraktionsausbeute in Abhängigkeit vom Polymer

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von der Polymerart wurden neben den oben verwendeten ABS/PENTA-BDE und ABS/OCTA-BDE verschiedene andere flammgeschützte Polymere (PS/OCTA-BDE, PUR-H/PENTA-BDE, EP/PENTA-BDE s. Kap. 9.3.3) untersucht (Soxhletextraktion: 2 h, Extraktionsmittel: 70 mL Toluol, Einwaage: 100 mg).

Die Extraktion der Hepta- und OctaBDE-Isomere aus den beiden Thermoplasten ABS und PS zeigen Wiederfindungen zwischen 65 % (Σ HeptaBDE-Isomere) und 75 % (Σ OctaBDE-Isomere). Die Extraktion der Tetra- und PentaBDE-Isomere aus dem Schaum PUR-H sowie aus dem Duroplast EP zeigen eine um ca. 35 % höhere

Ausbeute im Vergleich zur Extraktion dieser Isomere aus ABS (Wiederfindung PUR-H bzw. EP/PENTA-BDE: 83 – 105 %, ABS/PENTA-BDE: 72 %).

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Extraktionsausbeute vom Polymer abhängig ist. Bei den hier untersuchten Polymeren liegen die Extraktionsausbeuten je nach Isomer zwischen rund 65 % und 105 %.

5.4.3.5 Zusammenfassung Soxhletextraktion

Aus den durchgeführten Untersuchungen ergibt sich, dass die Soxhletextraktion von ABS/PENTA-BDE und ABS/OCTA-BDE mit Toluol für die Summen der ausgewählten Isomere (TetraBDE-, PentaBDE-, HeptaBDE- und OctaBDE-Isomere) die höchsten Ausbeuten (je nach Isomer zwischen 65 % und 78 %) erzielt. Eine zweistündige Extraktion ist für eine maximale Ausbeute als ausreichend anzusehen. Zudem ist die Wiederfindung von der Art des Polymers abhängig.

5.4.4 Extraktion im Ultraschallbad

Die Durchführung der Extraktion im Ultraschallbad ist in Kap. 9.11 beschrieben. Die hier zu optimierenden Parameter sind neben dem Extraktionsmittel, die Dauer der Extraktion und die Anzahl der benötigten Zyklen. Zudem wurde geprüft, ob eine bestimmte Quellzeit (die Zeit in der das Extraktionsmittel in die Polymerprobe eindringt und das Polymer quillt) erforderlich ist.

5.4.4.1 Optimierung des Extraktionsmittels

Der Einfluss des Extraktionsmittels wurde durch Vergleich verschiedener Lösungsmittel untersucht. Zu diesem Zweck wurden analog zu Kap. 5.4.2 Extraktionsmittel verschiedener Polarität getestet. Als Probenmaterial diente ABS/PENTA-BDE und ABS/OCTA-BDE (s. Kap. 9.3). Die aus den Ergebnissen berechneten Wiederfindungen sind in Abb. 5.2 zusammengefasst.

Die mit Hilfe der unterschiedlichen Extraktionsmittel ermittelten Wiederfindungen liegen je nach Isomer und Extraktionsmittel zwischen 1 und 40 %. Beim Vergleich der Ausbeuten zeigt sich, dass eine Extraktion mit n-Hexan/Aceton (v:v 1:1) oder n-Heptan/Aceton (v:v 1:1) die höchsten Ergebnisse erzielt.

Die beiden aliphatischen Kohlenwasserstoffe n-Hexan und n-Heptan sind in ihren Extraktionseigenschaften (auch in der Mischung mit Aceton) sehr ähnlich und weisen nahezu gleiche Extraktionsausbeuten auf.

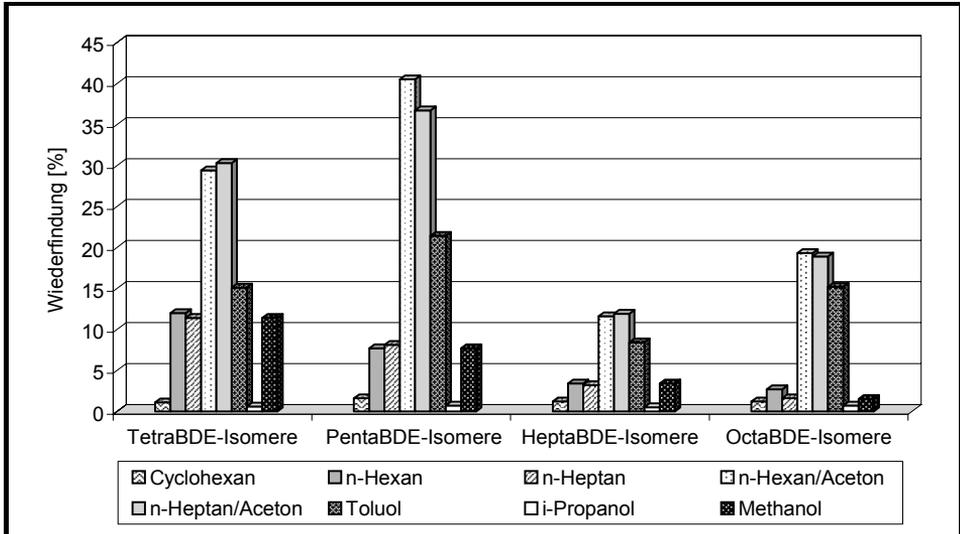


Abb. 5.2: Einfluss des Extraktionsmittels auf die Wiederfindung [%] (Probe: ABS/PENTA-BDE bzw. ABS/OCTA-BDE, Einwaage: 100 mg, Extraktionsmittelvolumen: 10 mL, Extraktionsdauer: 15 min)

Der Zusatz von Aceton zu den unpolaren Extraktionsmitteln n-Hexan bzw. n-Heptan führt zu einer starken Erhöhung der Extraktionsausbeute (je nach Isomer bis zum Faktor 10). Toluol eignet sich ebenfalls als Extraktionsmittel, wobei hier je nach Isomer nur die Hälfte (Σ TetraBDE- und Σ PentaBDE-Isomere) bis ein Drittel (Σ HeptaBDE- und Σ OctaBDE-Isomere) der Wiederfindung der Extraktion mit n-Hexan/Aceton (v:v 1:1) bzw. n-Heptan/Aceton (v:v 1:1) erreicht wird.

Von der Verwendung des unpolaren Cyclohexans oder den polaren Alkoholen (Methanol und i-Propanol) sollte aufgrund ihrer schlechten Wiederfindung insbesondere für die höherbromierten PBDE (HeptaBDE- und OctaBDE-Isomere zwischen 0,5 % und 3,4 %) abgesehen werden.

5.4.4.2 Optimierung der Extraktionszeit

Zur Bestimmung der optimalen Extraktionszeit werden die Polymere ABS/PENTA-BDE und ABS/OCTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) mit n-Hexan/Aceton (v:v 1:1)

über unterschiedliche Zeiten (5 min, 10 min, 15 min, 30 min und 60 min) extrahiert (s. Tabelle 5.11).

Tabelle 5.11: Wiederfindung [%] in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer (Extraktionsmittelvolumen: 10 mL n-Hexan/Aceton (1:1), Einwaage 100 mg))

	Wiederfindung [%]			
	ABS/PENTA-BDE		ABS/OCTA-BDE	
	Σ TetraBDE-Isomere	Σ PentaBDE-Isomere	Σ HeptaBDE-Isomere	Σ OctaBDE-Isomere
5 min	28,9	20,7	8,5	14,1
10 min	26,9	19,5	12,8	14,7
15 min	36,3	23,9	11,1	13,4
30 min	46,9	31,8	11,8	14,5
60 min	50,9	36,5	10,9	12,9

Bei der Veränderung der Extraktionszeit werden je nach Isomer verschiedene Effekte sichtbar. Die Wiederfindungen der niedrigbromierten Tetra- und PentaBDE-Isomere (jeweils in Summe) liegen zwischen 20 und 51 %, wobei mit steigender Extraktionsdauer eine Erhöhung der Wiederfindung festzustellen ist.

Die Wiederfindungen der höherbromierten Hepta- und OctaBDE-Isomere (jeweils in Summe) liegen um die 15 %, hier liegt keine Abhängigkeit zur Extraktionszeit vor.

5.4.4.3 Optimierung der Anzahl der Extraktionszyklen

Zur Steigerung der Extraktionsausbeute kann die Extraktion über mehrere Zyklen durchgeführt werden (s. Tabelle 5.12).

Die Versuche wurden an den Proben ABS/PENTA-BDE und ABS/OCTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) bei einer Einwaage von 100 mg mit n-Hexan/Aceton (v:v 1:1) durchgeführt. Die Dauer eines Zyklus betrug 15 min, das verwendete Lösungsmittelvolumen 10 mL je Zyklus, maximal fünf Zyklen.

Tabelle 5.12: Wiederfindung [%] in Abhängigkeit von der Anzahl der Extraktionszyklen (Extraktionsmittel: 10 mL n-Hexan/Aceton (1:1), Einwaage 100 mg, Extraktionsdauer je Zyklus: 15 min)

Anzahl der Zyklen	Wiederfindung [%]			
	ABS/PENTA-BDE		ABS/OCTA-BDE	
	Σ TetraBDE-Isomere	Σ PentaBDE-Isomere	Σ HeptaBDE-Isomere	Σ OctaBDE-Isomere
1	26,0	20,2	11,0	14,3
2	28,0	21,4	22,2	22,2
3	31,7	29,8	26,0	21,1
4	35,4	31,6	32,6	29,7
5	37,1	31,2	33,7	29,5

Der Austausch des Lösungsmittels während der Ultraschallextraktion führt zu einer besseren Ausbeute aller untersuchten PBDE-Isomere. Die Ausbeute steigt je nach Isomer von Werten zwischen 10 und 25 % bei einem Zyklus auf Werte zwischen 30 und 40 % bei fünf Zyklen. Bei der Ermittlung der Summe der TetraBDE- bzw. PentaBDE-Isomere führt eine Erhöhung der Extraktionszyklen von eins auf fünf zu einer 60%-igen Steigerung der Wiederfindung (von 26 % zu 37 %); bei der Ermittlung der Summe der HeptaBDE- bzw. OctaBDE-Isomere führt dies sogar fast zu einer Verdopplung der Wiederfindung.

5.4.4.4 Einfluss einer Quellzeit

Eine Quellzeit vor der Extraktion im Ultraschallbad kann zu einer Erhöhung der Extraktionsausbeute führen (KEMMLEIN 2000). Zur Bestimmung des Einflusses einer Quellzeit wird die Probe in einem Reagenzglas mit Extraktionsmittel gemischt und das Reagenzglas anschließend mit Parafilm verschlossen.

Um den Einfluss der Quellzeit auf die Wiederfindung abschätzen zu können, werden die Polymere ABS/PENTA-BDE und ABS/OCTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) (Einwaage: 100 mg, Extraktionsmittel: 10 mL n-Hexan/Aceton (v:v 1:1) Extraktionsdauer 60 min) extrahiert. Es wird eine Extraktion ohne und mit Quellzeit (24 Stunden) durchgeführt und die Ergebnisse (s. Tabelle 5.13) miteinander verglichen.

Tabelle 5.13: Einfluss einer Quellzeit (24 h) auf die Wiederfindung [%] (Extraktionsmittel: 10 mL n-Hexan/Aceton (1:1), Einwaage: 100 mg, Extraktionsdauer: 1 x 60 min)

	Wiederfindung [%]			
	ABS/PENTA-BDE		ABS/OCTA-BDE	
	TetraBDE-Isomere	PentaBDE-Isomere	HeptaBDE-Isomere	OctaBDE-Isomere
Ohne Quellzeit	54,0	44,9	11,6	18,5
Quellzeit (24 h)	65,1	64,2	40,6	45,1

Durch eine Quellzeit von 24 Stunden kann die Wiederfindung der untersuchten PBDE aus ABS z.T. erheblich gesteigert werden. Bei den niedrig bromierten Tetra- und PentaBDE-Isomeren kann die Wiederfindung um 5 bis 10 % erhöht werden (auf 65 %). Für die höherbromierten Hepta- und OctaBDE-Isomere kann die Wiederfindung sogar verdoppelt (auf 45 % für die Σ OctaBDE-Isomere) und verdreifacht (auf 41 % für die Σ HeptaBDE-Isomere) werden.

5.4.4.5 Extraktionsausbeute in Abhängigkeit von der Polymerart

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von der Polymerart wurden neben den oben verwendeten Proben ABS/PENTA-BDE und ABS/OCTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) verschiedene andere flammgeschützte Polymere (PS/OCTA-BDE, PUR-H/PENTA-BDE, EP/PENTA-BDE) untersucht. Bei der Untersuchung des Einflusses der Polymerart ergibt sich, dass die Ausbeute je nach Polymer und Isomer zwischen 12 % und 30 % schwankt. Die höherbromierten Verbindungen werden schlechter extrahiert als die niedrigbromierten TetraBDE- und PentaBDE-Isomere. Die Wiederfindungen der verschiedenen Polymere zeigen je nach PBDE-Isomer vergleichbare Werte. So werden aus allen Proben ca. 25 % TetraBDE- bzw. PentaBDE-Isomere extrahiert, während die Wiederfindungen bei den HeptaBDE- bzw. OctaBDE-Isomeren zwischen 15 % und 20 % liegen. Die Höhe der Ausbeute ist anscheinend nicht primär von der Art des Polymers abhängig, sondern ist insbesondere durch die Löslichkeit der PBDE im Extraktionsmittel und die Korngröße des Polymers begründet.

5.4.4.6 Zusammenfassung Extraktion im Ultraschallbad

Aus den durchgeführten Untersuchungen ergibt sich, dass die Extraktion mit n-Hexan/Aceton (v:v 1:1) über eine Zeit von 1 Stunde und eine Quellzeit von 24 Stunden zu den höchsten Ergebnissen führt. Die Wiederfindungen liegen je nach Isomer zwischen 40 % und 65 %.

5.4.5 Extraktion mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE)

Die Funktionsweise und Durchführung der Untersuchungen mittels der beschleunigten Lösungsmittelextraktion (Accelerated Solvent Extraction – ASE) sind in Kap. 9.12 beschrieben. Die Extraktionsausbeute kann durch Optimierung von verschiedenen Parametern erhöht werden: Neben dem Extraktionsmittel kann die Extraktionstemperatur und die Anzahl der statischen Extraktionszyklen variiert werden.

5.4.5.1 Optimierung des Extraktionsmittels

Es wurden Versuche mit drei verschiedenen Extraktionsmitteln (n-Hexan, n-Heptan und Toluol) durchgeführt. Als Probenmaterial wurde ABS/PENTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) verwendet, exemplarisch wurden die Summen der PentaBDE-Isomere zum Vergleich der Extraktionsmittel herangezogen (Einwaage: 100 mg, statische Extraktion: 2 x 15 min, Extraktionstemperatur: 80 °C).

Die Wahl des Extraktionsmittels zeigt einen großen Einfluss auf die Wiederfindung. Die Ausbeuten, die durch die drei getesteten Extraktionsmittel gewonnen werden konnten, liegen zwischen 25 und 60 %. Die Extraktion mittels Toluol weist hier die höchste Wiederfindung auf, während die Extraktionen mit n-Hexan und n-Heptan nahezu gleiche Werte ergeben.

5.4.5.2 Optimierung der Extraktionstemperatur

Die Extraktionstemperatur wurde im Bereich von 40 bis 100 °C in vier äquidistanten Schritten verändert (Probe: ABS/PENTA-BDE, Einwaage: 100 mg, statische Extraktion: 3 x 7 min, Extraktionsmittel: n-Hexan).

Im vorliegenden Fall zeigt eine Veränderung der Extraktionstemperatur von 40 auf 100 °C einen Einfluss auf die Ausbeute der Extraktion. Es ergibt sich ein Anstieg der Wiederfindung der PentaBDE-Isomere von 5 % bei einer Extraktionstemperatur von 40 °C auf 30 % bei einer Extraktionstemperatur von 80 °C. Eine weitere Steigerung

der Temperatur auf 100 °C zeigt im Vergleich zur Extraktion bei 80 °C keine verbesserte Wiederfindung.

5.4.5.3 Optimierung der statischen Extraktionszyklen

Um den Einfluss der Dauer der Extraktionszyklen zu testen, wurden Untersuchungen mit ABS/PENTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) mit dem Extraktionsmittel Toluol bei zwei Extraktionszyklen durchgeführt (Extraktionszyklus-Dauer zwischen 1 und 15 min, Einwaage: 100 mg, Extraktionstemperatur: 80 °C).

Bei zwei Zyklen ist die erhaltene Wiederfindung der PentaBDE-Isomere von der Dauer des Extraktionszyklus abhängig und bewegt sich für das Extraktionsmittel Toluol zwischen 25 % (Extraktionszeit: 1 min) und 60 % (Extraktionszeit: 15 min).

Die Anzahl der Extraktionszyklen kann ebenfalls das Ergebnis der Extraktion beeinflussen. Dazu wurden Versuche mit n-Hexan als Extraktionsmittel bei einer Extraktionsdauer von 15 min mit variierender Extraktionszyklenzahl (ein bis vier) durchgeführt. Ab einer Anzahl von drei Zyklen zeigt sich kein systematischer Zusammenhang zwischen der Wiederfindung und der Erhöhung der Extraktionszeit. Die Ausbeuten der PentaBDE-Isomere schwanken bei Verwendung des Extraktionsmittels n-Hexan zwischen 20 % (bei einem Extraktionszyklus) und 47 % (bei vier Extraktionszyklen).

5.4.5.4 Überprüfung der Vollständigkeit der Extraktion

Zur Prüfung auf Vollständigkeit kann die Probe ABS/PENTA-BDE (s. Kap. 9.3.3, Einwaage: 100 mg, Extraktionsmittel: n-Hexan, Extraktionstemperatur: 80 °C, Extraktion: 3 x 7 min) ein zweites oder drittes Mal extrahiert werden.

Anhand der durchgeführten Mehrfachextraktionen konnte gezeigt werden, dass die PentaBDE-Isomere bereits nach der ersten Extraktion vollständig aus dem Polymer extrahiert wurden bzw. mit diesem Extraktionsmittel keine weiteren PentaBDE-Isomere extrahiert werden können.

5.4.5.5 Zusammenfassung ASE

Aufgrund der zeitlich sehr begrenzten Demostellung der ASE (14 Tage) konnte das Extraktionsverfahren nicht vollständig optimiert werden, insbesondere konnten die Messungen mittels GC/MS erst nach Anschluss aller Extraktionen erfolgen. Dies führte dazu, dass die Optimierung der Parameter an dem Extraktionsmittel n-Hexan

durchgeführt wurde, bei dem sich im Anschluss niedrige Extraktionsausbeuten zeigten. Jedoch lassen sich auf Grundlage der Untersuchungen Zusammenhänge ableiten und Ergebnisse formulieren:

Eine Extraktion mit n-Hexan liefert bei einer Extraktionstemperatur von 80 °C und vier Extraktionszyklen mit je 15 min die höchsten Ausbeuten (47 %). Die Extraktion mit Toluol ergibt insgesamt noch höhere Ausbeuten (60 %). In der Literatur werden für Extraktionen von bromierten Flammschutzmitteln aus Polymeren mit der ASE Wiederfindungsraten von bis zu 85 % angegeben (RIESS 1999). Diese hohen Ausbeuten konnten durch die durchgeführten Untersuchungen für die Extraktion von PentaBDE-Isomeren aus dem getesteten Polymer ABS nicht bestätigt werden. Jedoch könnte eine weitere Optimierung mit Toluol zu einer Erhöhung der Wiederfindung führen.

5.4.6 Vergleich der verschiedenen Extraktionsmethoden - Zusammenfassung

In Tabelle 5.14 sind die nach der Optimierung der verschiedenen Extraktionsmethoden (Soxhletextraktion und Extraktion im Ultraschallbad) maximal erreichten Ausbeuten in Abhängigkeit vom PBDE-Isomer angegeben. Die ASE kann wegen unvollständiger Optimierung und fehlender Werte für höherbromierte PBDE in diesem Rahmen nicht mit den anderen Extraktionsmethoden verglichen werden.

Die Soxhletextraktion verspricht mit Werten zwischen 70 und 80 % die höchsten Wiederfindungen. Die Ausbeuten bei der Extraktion im Ultraschallbad liegen insbesondere für die höherbromierten HeptaBDE- und OctaBDE-Isomere niedriger (ca. um ein Drittel reduziert) als die der Soxhletextraktion. Jedoch führt eine Erhöhung der Extraktionszyklen (bei einer Extraktionszeit von 15 min) von einem Zyklus auf vier zu einer Steigerung der Wiederfindung um ca. 40 % (für die HeptaBDE- und OctaBDE-Isomere), daher ist bei Erhöhung der Anzahl der Extraktionszyklen der Ultraschallextraktion mit einer weiteren Steigerung der Wiederfindung zu rechnen.

Tabelle 5.14: Vergleich der Extraktionsmethoden in Bezug auf die Extraktionsausbeute (ABS/PENTA-BDE bzw. ABS/OCTA-BDE, Einwaage 100 mg)

	Soxhletextraktion 2 h, 70 mL Toluol	Extraktion im Ultraschallbad 24 Quellzeit 1 x 60 min, 10 mL Hex/Ac (1:1)
Σ TetraBDE-Isomere [%]	71,4	65,1
Σ PentaBDE-Isomere [%]	71,9	64,2
Σ HeptaBDE-Isomere [%]	65,7	40,6
Σ OctaBDE-Isomere [%]	77,4	45,1

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für eine quantitative Bestimmung das Verfahren mit der höchsten Extraktionsausbeute verwendet werden sollte. Daher wird für das zu entwickelnde Referenzverfahren die Extraktion mittels Soxhletapparatur unter Verwendung von Toluol als Extraktionsmittel genutzt. Die Extraktion im Ultraschallbad mit einem Gemisch aus n-Hexan/Aceton (v:v 1:1) führt im Vergleich dazu zu geringen Extraktionsausbeuten, sie ist jedoch aufgrund ihrer hohen Kapazität und ihrem geringen apparativen Aufwand vor allem in der Routineanalytik als Screening geeignet. Es sollte jedoch für die Beurteilung des Gehaltes gegenüber dem gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwert (RL 2003/11/EG, s. Kap. 2.3) eine Absicherung mittels Soxhletextraktion erfolgen.

5.5 Probenaufreinigung

Durch die Extraktion werden aus den Polymeren, neben den gewünschten Flamm- schutzmitteln auch andere Matrixbestandteile herausgelöst. Diese können sowohl zu einer schnellen Verschmutzung des GC/MS-Systems, als auch zu einer Verschlechterung der Chromatogramme und Nachweisgrenzen führen. In dieser Arbeit wurde eine einfache Minikieselgelsäule (s. Kap. 9.13) getestet und für die Abtrennung der Matrixbestandteile für ausreichend befunden.

5.6 Zusammenfassung des Analyseverfahrens

Abb. 5.3 zeigt eine schematische Darstellung des Verfahrens zur Bestimmung von PBDE aus Polymeren (ausführliche Beschreibung KEMMLEIN 2005).

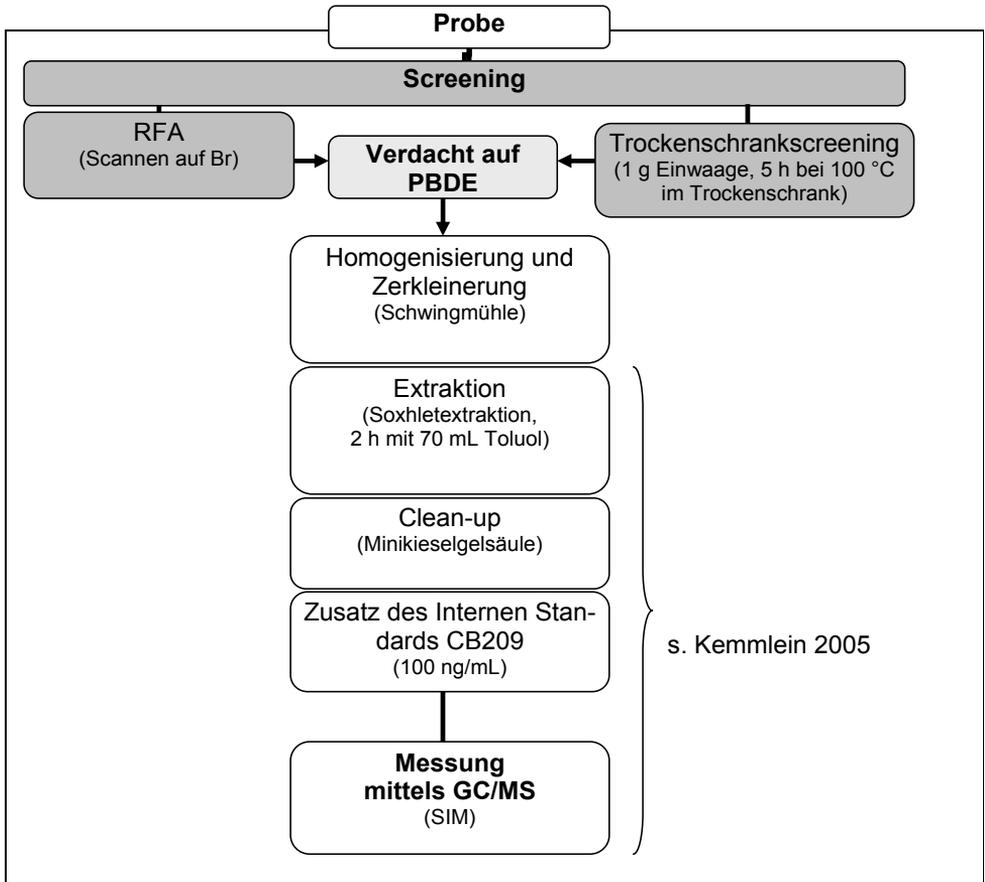


Abb. 5.3: Schematische Darstellung des Analyseverfahrens

5.7 Methodvalidierung des Prüfverfahrens

5.7.1 Überprüfung auf Matrixeffekte

Ein Gütekriterium eines Analyseverfahrens ist dessen Anwendbarkeit auf reale Proben. Verfahrensschritte und Matrixeffekte können u.a. als systematische (konstant- oder proportional-systematische) Fehler zu Abweichungen der Analysenergebnisse vom „wahren“ Wert führen. Bei konstant-systematischen Abweichungen ist der Fehler (die Abweichung) unabhängig von der Konzentration der analysierten Komponente. Ursache für diese Abweichung kann das Miterfassen einer Matrixkomponente sein, d.h. das Analyseverfahren ist nicht ausreichend spezifisch. Bei proportional-systematischen Abweichungen ist die Größe des Fehlers abhängig von der Konzentration der analysierten Komponente. Diese Abweichungen vom wahren Wert können durch einzelne Verfahrensschritte oder auch durch Matrix-Effekte bedingt sein (FUNK 1992).

Die Überprüfung des Analyseverfahrens auf konstant- oder proportional-systematische Abweichungen erfolgt über eine Wiederfindungsfunktion. Zur Bestimmung der Wiederfindungsfunktionen der vier PBDE-Isomere (BDE99, BDE100, BDE197 und BDE203) wurden exemplarisch additivfreie Polymere (EP und ABS) mit unterschiedlichen Konzentrationen der technischen Produkte PENTA- und OCTA-BDE (50 μL , 100 μL , 150 μL , 200 μL und 250 μL einer Lösung $c_{\text{PENTA-BDE}} = 1 \text{ mg mL}^{-1}$ bzw. $c_{\text{OCTA-BDE}} = 2 \text{ mg mL}^{-1}$) dotiert und mittels Analyseverfahren untersucht. Bei der Bestimmung der Sollkonzentrationen müssen die Anteile an den einzelnen Kongeneren (s. Kap. 5.1) in den technischen Gemischen berücksichtigt werden, damit ergeben sich die in Tabelle 5.15 beschriebenen Sollkonzentrationen x_c der Wiederfindungsfunktionen.

Tabelle 5.15: Sollkonzentrationen x_c der Wiederfindungsfunktionen

	Konzentration x_c [ng mL^{-1}]			
	BDE99	BDE100	BDE197	BDE203
Soll 1	100	20	100	50
Soll 2	200	40	200	100
Soll 3	300	60	300	150
Soll 4	400	80	400	200
Soll 5	500	100	500	250

Anschließend werden die Kalibrierfunktionen und die Verfahrenstandardabweichung s_{x_0} des analytischen Grundverfahrens bestimmt. Die Analyseergebnisse für jeden einzelnen Kalibrierstandard werden mit Hilfe der Analysenfunktion des Grundverfahrens berechnet, es ergeben sich die in Tabelle 5.16 genannten Konzentrationen x_f .

Tabelle 5.16: Gefundene Konzentration x_f nach der Aufarbeitung

	Konzentration x_f [ng mL ⁻¹]			
	BDE99	BDE100	BDE197	BDE203
Soll 1	136,1	154,7	150,0	68,3
Soll 2	253,3	253,5	253,3	129,8
Soll 3	357,1	331,3	447,0	198,0
Soll 4	513,3	473,8	623,2	255,3
Soll 5	713,2	624,5	794,3	313,9

Stellt man die „gefundenen“ Konzentrationen (x_f) auf der Ordinate gegen die Soll-Konzentrationen der Kalibrierlösungen (x_c) auf der Abszisse graphisch dar, ergeben sich nach linearer Regression die Wiederfindungsfunktionen mit der Gleichung

$$x_f = a_f \cdot x_c + b_f$$

mit a_f : Steigung, b_f : Achsenabschnitt und der Reststandardabweichung s_{y_f} .

Voraussetzung für die Aussagefähigkeit der Wiederfindungsfunktion ist die Gleichwertigkeit der Verfahrenstandardabweichung s_{x_0} der Kalibrierfunktion des analytischen Grundverfahrens und der Reststandardabweichung s_{y_f} der Wiederfindungsfunktion. Die Standardabweichungen werden mittels F-Test auf einen signifikanten Unterschied untersucht. Dazu wird ein Prüfwert PW ermittelt (s. Tabelle 5.17) und mit dem Tabellenwert $F(f_1 = f_2 = N - 2, P = 99 \%)$ verglichen (FUNK 1992).

Tabelle 5.17: Kontrolle der Analysenpräzision

	Epoxidharz		ABS	
	BDE99	BDE100	BDE197	BDE203
s_{x_0}	39,99	10,87	11,20	5,6
s_{y_f}	35,55	28,31	25,51	4,38
PW	0,79	6,79	5,19	0,61
F ($f_1 = f_2 = N_c - 2, 99\%$)	29,46			

s_{x_0} = Verfahrensstandardabweichung des Analyseverfahrens; s_{y_f} = Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion, PW = Prüfwert, F = Tabellenwert

Es ergibt sich für alle vier Isomere kein signifikanter Unterschied zwischen der Verfahrenstandardabweichung der Kalibrierfunktion des Grundverfahrens und der Reststandardabweichung der Wiederfindungsfunktion.

Sind keine systematischen Fehler vorhanden, ergeben sich im Idealfall Wiederfindungsfunktionen mit $a_f = 0$ und $b_f = 1$. Um systematische Fehler zu erkennen, müssen die Vertrauensbereiche VB ($P = 95\%$) der Achsenabschnitte b_f und Steigungen a_f für die einzelnen Isomere (s. Tabelle 5.18 und Tabelle 5.19) berechnet werden (FUNK 1992).

Tabelle 5.18: Berechnung der Vertrauensbereiche der Achsenabschnitte der Wiederfindungsfunktionen

	BDE99	BDE100	BDE197	BDE203
VB (a_f) für $P = 95\%$	$-29,74 \pm 118,57$	$19,56 \pm 94,41$	$-36,48 \pm 90,93$	$-11,94 \pm 15,15$
Ist der Wert $a_f = 0$ eingeschlossen?	Ja	Ja	Ja	Ja
Liegt eine konstant-systematische Abweichung vor?	Nein	Nein	Nein	Nein

Es ergeben sich mit einer statistischen Sicherheit von 95% für die getesteten Isomere (BDE99, BDE100, BDE197 und BDE203) keine konstant-systematischen Abweichungen.

Tabelle 5.19: Berechnung der Vertrauensbereiche der Steigungen der Wiederfindungsfunktionen

	BDE99	BDE100	BDE197	BDE203
VB (b_f) für $P = 95\%$	$1,41 \pm 0,36$	$1,16 \pm 0,28$	$1,41 \pm 0,32$	$1,31 \pm 0,10$
Ist der Wert $b_f = 1$ eingeschlossen?	Nein	Ja	Nein	Nein
VB (b_f) für $P = 99\%$	$1,41 \pm 0,66$		$1,41 \pm 0,59$	$1,31 \pm 0,19$
Ist der Wert $b_f = 1$ eingeschlossen?	Ja		Ja	Nein
VB (b_f) für $P = 99,9\%$				$1,31 \pm 0,43$
Ist der Wert $b_f = 1$ eingeschlossen?				Ja
Liegt eine proportional-systematische Abweichung vor?	Ja (gering)	Nein	Ja (gering)	Ja

Mit einer statistischen Sicherheit von 95 % zeigt BDE100 keine proportional-systematischen Abweichungen. Da für BDE99 und BDE197 erst bei einer statistischen Sicherheit von 99 % keine Abweichungen mehr signifikant sind, ergeben sich hier geringe proportional-systematische Abweichungen. Für das OctaBDE-Isomer BDE203 liegt eine proportional-systematische Abweichung vor. Diese könnte durch die geringe Konzentration des BDE203 im verwendeten technischen Produkt OCTA-BDE und damit dem größeren Fehler bei der Quantifizierung bedingt sein.

Für das OctaBDE-Isomer BDE203 liegt somit eine ausschließlich proportional-systematische Abweichung vor. Daher kann in diesem Fall die Wiederfindungsrate angegeben werden (FUNK 1992). Sie wird aus der Steigung der Wiederfindungskalibriergeraden berechnet und beträgt für BDE203 131 %. Beim Vorliegen proportional-systematischer Abweichungen kann zudem über eine Standardaddition quantifiziert werden.

5.7.2 Überprüfung auf Matrixeinflüsse (Clean-up mittels Minikieselgelsäule)

Auch durch das Clean-up mittels Minikieselgelsäule kann es zu systematischen Fehlern kommen, diese wurden analog zu Kap. 5.7.1 bestimmt. Hierzu werden Wiederfindungsfunktionen für die Isomere BDE47, BDE99, BDE183 und BDE197 (mit den technischen Gemischen PENTA- und OCTA-BDE) erstellt. Die Behandlung mit der Kieselgelsäule führt mit einer statistischen Sicherheit von 95 % für die Isomere BDE47, BDE99, BDE183 und BDE197 zu keinen konstant oder proportional-systematischen Fehlern, somit ist die Wiederfindung als 100 % anzusehen.

5.7.3 Bestimmung der Wiederholstandardabweichung

Zur Bestimmung des Zufallsfehlers des Analyseverfahrens wurde die Standardabweichung unter Wiederholbedingungen s_w bestimmt. Man bestimmt diese Größe aus einer Reihe wiederholter, voneinander unabhängiger Messungen an homogenem Probenmaterial. Das Probenmaterial ABS/PENTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) und PS/OCTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) wurden je zehnmal unabhängig voneinander untersucht. Es ergeben sich die in Tabelle 5.20 zusammengefassten Ergebnisse.

Tabelle 5.20: Bestimmung der Wiederholstandardabweichung (ABS/PENTA-BDE bzw. PS/OCTA-BDE je 10mal untersucht)

	Mittelwert [mg g ⁻¹]	rel. Standardabweichung [%]
Σ PentaBDE-Isomere	0,0622	5,1
Σ OctaBDE-Isomere	0,0778	6,9

5.7.4 Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze wird nach DIN 32 645 das Leerwertverfahren vorgeschlagen. Bei der Modifikation des Leerwertverfahrens nach HUBER 2001 wird an die Stelle der Bestimmung der Leerwertprobe eine Analysenprobe gesetzt, deren Gehalt in der Nähe der zu erwartenden Nachweisgrenze liegt.

Es wird die Standardabweichung einer Zehnfachbestimmung ermittelt und daraus nach Formel (5.2) die Nachweis- und nach Formel (5.3) die Bestimmungsgrenze berechnet.

$$x_{NG} \approx 4,1 \cdot s_x \quad (5.2)$$

$$x_{BG} \approx 3 \cdot x_{NG} \quad (5.3)$$

Der gemäß Richtlinie 2003/11/EG (s. Kap. 2.3) gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte für die Summen der Penta- bzw. OctaBDE-Isomere liegen bei 0,1 Gewichts-%. Dies entspricht einem Gehalt von je 1 mg g⁻¹.

Zur Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden Polymere untersucht, deren Gehalt bei 0,1 mg g⁻¹ liegt. Um einen PentaBDE-Isomeren-Gehalt zu erhalten, der in der Nähe der Nachweisgrenze liegt wird zehnmals das EP/PENTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) während der Einwaage in die Soxhlet-Hülse mit EP ohne PBDE-Zusatz im Verhältnis 1:10 gemischt und gemäß Referenzverfahren analysiert. Für die OctaBDE-Isomere werden höhere Nachweisgrenzen erwartet, daher wird in diesem Fall das Polymer ABS/OCTA-BDE (s. Kap. 9.3.3) ohne weitere Verdünnungsschritte zehnmals untersucht. Exemplarisch wird für die Berechnung der analytischen Grenzen der PentaBDE-Isomere das PentaBDE-Hauptisomer im technischen Produkt BDE99, für die Berechnung der analytischen Grenzen der OctaBDE-Isomere das OctaBDE-Hauptisomer im technischen Produkt BDE197 ausgewählt. Es ergeben sich die in Tabelle 5.21 genannten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.

Tabelle 5.21: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

	MW [mg g ⁻¹]	s _x [mg g ⁻¹]	x _{NG} [mg g ⁻¹]	x _{BG} [mg g ⁻¹]
BDE99	0,116	0,0061	0,02	0,06
BDE197	0,257	0,0138	0,04	0,12

MW = Mittelwert; s_x = Standardabweichung, x_{NG} = Nachweisgrenze, x_{BG} = Bestimmungsgrenze

5.7.5 Ermittlung der Präzision

Zur Ermittlung der Präzision wurde die Standardabweichung unter Wiederhol- und Vergleichsbedingungen in einem Ringversuch bestimmt. Dieser internationale Ringversuch wurde in Anlehnung an DIN ISO 5725-2 mit 18 Teilnehmern aus Deutschland, der Schweiz, Österreich, Italien, China, Korea und den USA durchgeführt. Als Probenmaterial dienten die Ringversuchsmaterialien B (ABS flammgeschützt mit OCTA-BDE), C (PS flammgeschützt mit OCTA-BDE), D (PUR-H flammgeschützt mit PENTA-BDE) und E (EP flammgeschützt mit PENTA-BDE) mit PentaBDE- bzw. OctaBDE-Isomeren-Gehalten, die sich am gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwert von 1 mg/g bewegen (s. Kap. 9.3.4).

Die ausführliche Darstellung und Auswertung dieses Ringversuchs ist in KEMMLEIN 2005 enthalten. In Tabelle 5.22 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse des Ringversuchs beschrieben.

Tabelle 5.22: Methodvalidierung: Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung im Ringversuch

RV-Material	untersuchte Isomere	p _j	m _j [mg g ⁻¹]	s _{ij} [mg g ⁻¹]	s _{Rj} [mg g ⁻¹]
B	Σ OctaBDE	17	0,42	0,029 (6,9 %)	0,114 (27,1 %)
C	Σ OctaBDE	18	0,99	0,043 (4,3 %)	0,255 (25,6 %)
D	Σ PentaBDE	15	1,30	0,038 (2,9 %)	0,195 (15,0 %)
E	Σ PentaBDE	15	1,09	0,044 (4,0 %)	0,167 (15,3 %)

p_j = Anzahl der Labore; m_j = Gesamtmittelwert; s_{ij} = Wiederholstandardabweichung; s_{Rj} = Vergleichstandardabweichung

Ein Vergleich der ermittelten Wiederholstandardabweichungen der Ringversuchsmaterialien B, C, D und E zeigt unter den gegebenen Bedingungen eine gute Überein-

stimmung. Auch die Probe ABS/OCTA-BDE zeigt nach Berücksichtigung des im Vergleich zu den anderen Proben geringen OctaBDE-Isomeren Gehaltes eine gute Übereinstimmung mit den Wiederholstandardabweichungen der anderen Proben. Dies bedeutet, dass das Analyseverfahren unter Wiederholbedingungen reproduzierbare Ergebnisse unabhängig von Polymertyp und PBDE-Kongener liefert.

Auch beim Vergleich der Vergleichstandardabweichung der einzelnen Proben zeigen sich gute Übereinstimmungen innerhalb der beiden Kongeneren-Gruppen und somit eine Unabhängigkeit vom Polymer. Hier ist jedoch eine leichte Verschlechterung der Vergleichstandardabweichung bei den höherbromierten OctaBDE-Isomeren erkennbar. Diese kann dadurch begründet werden, dass die OctaBDE-Isomere im Vergleich zu den PentaBDE-Isomeren aufgrund des höheren Siedepunktes und möglicher Debromierung schwer analysierbar sind und sich Fehler im GC/MS-System stärker auf die Bestimmung der OctaBDE-Isomere auswirken. Auch wurde von einem Teil der Ringversuchsteilnehmer die Analysenvorschrift nicht in allen Punkten genau beachtet (z.B. Kalibrierungsbereich, Einwaage), so dass auch hier eine Fehlerquelle zu vermuten ist, die sich insbesondere auf die Bestimmung der OctaBDE-Isomere auswirkt.

Eine Gegenüberstellung der Wiederhol- und Vergleichstandardabweichung zeigt jedoch, dass das Analyseverfahren unter Vergleichbedingungen einen um den Faktor 4 bis 6 erhöhten Wert im Vergleich zur Wiederholstandardabweichung aufweist. Diese erhöhte Streuung unter Vergleichbedingungen kann unterschiedliche Gründe haben, exemplarisch sind hier die Einflüsse der verschiedenen Geräteparameter und Bearbeiter in den Laboren zu nennen.

5.8 Anwendung des Analyseverfahrens an ausgewählten Proben

5.8.1 Stoffe, Textilien und Dämmschaum

Die Proben (Sesselbezug, Bezugsstoff aus dem Objektbereich, Dämmschaum) wurden von den Herstellern direkt oder von den Nutzern zur Verfügung gestellt bzw. im Fall des Sessels in Großbritannien käuflich erworben. Die Ergebnisse der Untersuchungen und GC/MS-Messungen (s. Kap. 4) sind neben den Resultaten beider Screening-Verfahren in Tabelle 5.23 zusammengefasst.

Tabelle 5.23: Untersuchung von Realproben: Stoffe, Textilien und Dämmschaum

Bezeichnung (Herkunftsland)	RFA-Screening [Signal-Nettointensität*]	Screening im Trockenschrank	Σ PBDE-Isomere Gehalt [mg g ⁻¹]
Sesselbezug Unterseite (Großbritannien)	4023 Br 14 Sb	negativ	NonaBDE: 0,9 DecaBDE: 68,3
Sesselbezug Oberseite (Großbritannien)	2212 Br 3 Sb	negativ	NonaBDE: 0,3 DecaBDE: 21,1
Bezugsstoff 1 (Deutschland Objektbereich)	11040 Br 756 Sb	PENTA-BDE	TetraBDE: 8,7 PentaBDE: 15,8 HexaBDE: 3,2
Bezugsstoff 2 (Deutschland Objektbereich)	9075 Br 814 Sb	PENTA-BDE	TetraBDE: 4,7 PentaBDE: 15,9 HexaBDE: 3,7
Bezugsstoff 3 (Deutschland Objektbereich)	9513 Br 808 Sb	negativ	NonaBDE: 0,5 DecaBDE: 11,1
Bezugsstoff 4 (Deutschland Objektbereich)	8946 Br 821 Sb	PENTA-BDE	TetraBDE: 5,3 PentaBDE: 14,7 HexaBDE: 3,5
Bezugsstoff 5 (Deutschland Objektbereich)	9143 Br 869 Sb	PENTA-BDE	TetraBDE: 3,2 PentaBDE: 15,4 HexaBDE: 3,2
Bezugsstoff 6 (Deutschland Objektbereich)	7208 Br 1056 Sb	PENTA-BDE	TetraBDE: 4,5 PentaBDE: 9,4 HexaBDE: 2,1
Bezugsstoff 7 (Deutschland Objektbereich)	6422 Br 1387 Sb	PENTA-BDE	TetraBDE: 3,3 PentaBDE: 9,2 HexaBDE: 1,9
Dämmschaum (Platte) (Deutschland)	52 Br	negativ	NonaBDE: 0,9 DecaBDE: 27,5

* normiert auf Messzeit (1 sec) und die Schichtdicke (1 mm)

Für die Bezugsstoffe aus dem Objektbereich lagen bereits Untersuchungsergebnisse eines anderen Labors (Vergleichslabor) für die Summe der PentaBDE-Isomere vor. Die ermittelten Gehalte der beiden unabhängigen Messungen sind in Tabelle 5.24 gegenübergestellt. Die Abweichungen zwischen beiden Ergebnissen betragen zwischen 1 und 20 %. Die insbesondere bei höheren PBDE-Gehalten ermittelten größeren Abweichungen (bis 40 %) können dadurch begründet werden, dass die Konzentrationen weit außerhalb der Kalibrierung lagen und somit zusätzliche Verdünnungsschritte notwendig wurden. Das Vergleichslabor hat diese Werte nur abgeschätzt und keine Verdünnung durchgeführt. Dies kann bei den hochkonzentrierten Proben eine erhebliche Fehlerquelle darstellen. Bei den geringeren Konzentrationen sind die Abweichungen zwischen den beiden unabhängig ermittelte Ergebnissen sehr viel geringer und lassen auf eine gute Homogenität der Probe und Vergleichbarkeit der Bestimmung schließen.

Tabelle 5.24: Vergleich der eigenen Untersuchungsergebnisse für die Bezugsstoffe mit denen eines Vergleichslabors

Bezeichnung	Ergebnisse Σ PentaBDE [mg g ⁻¹]	
	eigene Untersuchungen	Vergleichslabor
Bezugsstoff 1	15,8	22,6
Bezugsstoff 2	15,9	24,4
Bezugsstoff 3	n.n.	n.n.
Bezugsstoff 4	14,7	12,3
Bezugsstoff 5	15,4	13,0
Bezugsstoff 6	9,4	9,2
Bezugsstoff 7	9,2	8,9

5.8.2 Elektroprodukte

Die Proben wurden von einem verarbeitenden Betrieb im Rahmen der betrieblichen Eigenkontrolle zur Verfügung gestellt und lagen z.T. schon gemahlen vor. Alle Proben wurden mittels des Analyseverfahrens (s. Kap. 5.6) untersucht (s. Tabelle 5.25). Da die Proben zerkleinert vorlagen, konnte kein Screening durchgeführt werden. Das in einem Teil der Proben gefundene DecaBDE lässt sich aufgrund des ermittelten Gehaltes (bis zu 13 %) durch den Zusatz von DECA-BDE als Flammschutzmittel erklären. Die anderen Proben enthalten nur Verunreinigungen, deren Gehalt im Pro-

dukt nicht für eine Flammenschutzwirkung ausreicht. Die Gehalte liegen unter den in der Richtlinie 2003/11/EG (s. Kap. 2.3) gesetzlich vorgegebenen Grenzwerten für Produkte und Erzeugnisse von 1 mg g^{-1} für die Summe der PentaBDE- bzw. OctaBDE-Isomere.

Tabelle 5.25: Untersuchung von Realproben: Elektroprodukte

Bezeichnung	Σ PBDE-Isomere Gehalt [mg g^{-1}]
ABS (Pulver)	TetraBDE: 0,4 PentaBDE: 0,3 HexaBDE: 0,2
HIPS (Pulver)	TetraBDE: 0,3 PentaBDE: 0,1 HexaBDE: 0,1
Leiterplatte (Pulver)	TetraBDE: 0,2 PentaBDE: 0,1 HexaBDE: 0,1
Polybutylenterephthalat (Pulver)	TetraBDE: 0,5 PentaBDE: 0,1 HexaBDE: 0,1
Dichtung für LCDs (Folie)	OctaBDE: 0,1 NonaBDE: 0,7 DecaBDE: 72,4
Dichtung für LCDs (Schaum)	DecaBDE: 1,1
Dichtung (Schaum)	OctaBDE: 0,6 NonaBDE: 15,6 DecaBDE: 132,4
Polymergranulat	DecaBDE: 0,9

Aus den Daten lässt sich zudem ableiten, dass bei einem Zusatz von DECA-BDE als Flammenschutzmittel meist auch messbare Gehalte an OctaBDE- und NonaBDE-Isomeren gefunden werden. Diese liegen zum Teil über dem gemäß Elektroggesetz (s. Kap. 2.3) gesetzlich vorgegebenen Grenzwert für Elektro- und Elektronikgeräte von 1 mg g^{-1} für die Summe der PBDE (mit Ausnahme des DecaBDE-Isomers).

Zudem wurden verschiedene Proben aus der Leiterplattenbestückung eines zufällig ausgewählten Druckers, eines PC-Mainboards und einer PC-Festplatte entnommen. Die Proben wurden zunächst mittels RFA untersucht. Die Stücke mit einer hohen Brombelastung wurden von der Leiterplatte entfernt und durch Screening im Tro-

ckenschrank und eine Soxhletextraktion auf PBDE untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 5.26 zusammengefasst.

Tabelle 5.26: Untersuchung von Realproben: Leiterplattenbesatz

Bezeichnung	RFA-Screening [Signal-Nettointensität*]	Screening im Trockenschrank	Σ PBDE-Isomere Gehalt [mg g ⁻¹]
Gehäuseteile und Leiterplattenbesatz eines Druckers			
Gehäuseteil	4389 Br 4 Sb	Negativ	n.n.
Stecker	2360 Br	Negativ	n.n.
gelber Scheibenkondensator	1407 Br 3 Sb	Negativ	n.n.
Relais	5290 Br	Negativ	n.n.
Speicherbaustein	383 Br 1 Sb	Negativ	n.n.
Platinen-Steckverbinder	452 Br	PENTA-BDE	TetraBDE: 0,099 PentaBDE: 0,122 HexaBDE: 0,02
Leiterplattenbesatz einer PC-Festplatte			
Mikrokontroller	471 Br 2 Sb	Negativ	n.n.
Mikrokontroller	482 Br 4 Sb	Negativ	n.n.
Kondensator	322 Br 3 Sb	Negativ	n.n.
Leiterplattenbesatz eines PC-Mainboards			
Mikrokontroller	452 Br 2 Sb	Negativ	n.n.
Platinen-Steckverbinder	524 Br	Negativ	n.n.
Platinen-Steckverbinder	508 Br	Negativ	n.n.
Steckverbinder	495 Br 1 Sb	Negativ	n.n.
Steckverbinder	446 Br 1 Sb	Negativ	n.n.

* normiert auf Messzeit (1 sec) und die Schichtdicke (1 mm)

In den untersuchten Proben konnte nur in einem Fall ein PBDE-Gehalt nachgewiesen werden. Es handelt sich um einen Platinen-Steckverbinder, der geringe Gehalte an TetraBDE- bis HexaBDE-Isomeren enthält. Die gefundenen Gehalte liegen mit 0,24 mg g⁻¹ für die Summe der PBDE und 0,1 mg g⁻¹ für die Summe der PentaBDE-

Isomere weit unter den gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerten gemäß Richtlinie 2003/11/EG und dem Elektroggesetz (1 mg g^{-1} , s. Kap. 2.3) und sind auf eine Verunreinigung des Polymers und nicht auf einen Flammschutzmittelzusatz zurückzuführen.

Der mittels RFA gefundene Bromgehalt kann durch verschiedene Polymeradditive, wie andere bromhaltige FSM, oder verwendete Produkte, wie bromhaltiger Lötstopplack, hervorgerufen werden und muss nicht im Zusatz von PBDE begründet sein.

5.8.3 Abfälle aus der Verwertung von Elektronikkleingeräten

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Abfälle aus der Verwertung von Elektronikkleingeräten. Die Proben wurden 2003 aus Altbeständen der Uni Hannover zur Verfügung gestellt. Sie bestehen aus verschiedenen Produktgruppen, wie Metalle, Kabel, Transformatoren, Motoren, Spulen, Platinen und Kondensatoren. Die Proben tragen die Probenbezeichnungen der Uni Hannover, aus denen z.T. die Zusammensetzung bzw. Herkunft hervorgeht (Tabelle 5.27).

Tabelle 5.27: Untersuchung von Realproben: Abfälle aus der Verwertung von Elektronikkleingeräten

Probe Elektrokleingeräte	Probenbezeichnung Uni Hannover	Probenbeschreibung
EKG 1	Filtergut aus Staubsauger, Rorschere Hammermühle, Goslar ($< 0,25 \text{ mm}$)	graues, faseriges Material geringer Dichte mit div. Folien, inhomogen mit braunen Bestandteilen
EKG 2	Filtergut aus mechanischer Aufbereitung, Braunschweig (Entstaubung)	graues, pulveriges Material geringer Dichte mit Folienbestandteilen und Fasern
EKG 3	Platinen aus Elektronikkleingeräten zerkleinert ($< 2 \text{ mm}$)	graues, faseriges Material
EKG 4	Platinen aus Elektronikkleingeräten zerkleinert ($< 1 \text{ mm}$)	graues, braunes, schwarzes Granulat
EKG 5	Reststoffe III mechanische Aufbereitung ($\sim 0,2 \text{ cm}$)	Granulat in diversen Farben

Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels Analyseverfahren sind in Tabelle 5.28 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass auch bei diesen stark matrixbelasteten Proben (Extrakte vor dem Clean-up: farbig und trübe) eine Reinigung der Extrakte über die in Kap. 5.5 beschriebene Minikieselgelsäule ausreichend ist, um ein gut auswertbares Chromatogramm zu erhalten.

Tabelle 5.28: Untersuchung von Realproben: Elektronikschrottproben

Probe	Σ PBDE-Isomere Gehalt [mg g ⁻¹]						
	TetraBDE-Isomere	PentaBDE-Isomere	HexaBDE-Isomere	HeptaBDE-Isomere	OctaBDE-Isomere	NonaBDE-Isomere	DecaBDE
EKG 1	0,046	0,066	0,04	0,03	0,03	< 0,2	0,06
EKG 2	0,073	0,095	0,04	0,02	0,06	< 0,2	0,14
EKG 3	0,206	0,140	0,04	0,02	< 0,03	n.n.	n.n.
EKG 4	0,12	0,117	0,05	< 0,02	n.n.	n.n.	n.n.
EKG 5	0,12	0,08	0,07	0,06	0,07	0,2	0,19

< BG: nachweisbar, Wert liegt aber unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) = 10 * Rauschen des GC/MS-Systems auf der charakteristischen Massenspur

5.8.4 Auswertung der RFA-Daten

Anhand der untersuchten Proben kann getestet werden, ob mit Hilfe der RFA-Daten eine (semi-) quantitative Aussage möglich ist.

In Kap. 5.2.1 wird eine Kalibrierung erstellt, die den Bromgehalt [mg g⁻¹] mit der Nettointensität des RFA-Signals korreliert.

$$\text{Bromgehalt [mg} \cdot \text{g}^{-1}] = \frac{\text{Nettointensität (RFA - Messung)} + 4,758}{355,6} \quad (5.4)$$

Die Kalibrierung erfolgte über einen Bromgehaltsbereich von 0,3 bis 6,0 mg g⁻¹ bzw. eine Signal-Nettointensität zwischen 80 und 2130.

Mit Hilfe der durch RFA-Messung ermittelten Signal-Nettointensitäten der Stoff- und Dämmschaumproben (s. Kap. 5.8.1) und Leiterplattenbesatzteile (s. Kap. 5.8.2) soll der Bromgehalt der Proben abgeschätzt werden. Die in Tabelle 5.23 (Stoffe, Textilien, Dämmschaum) und Tabelle 5.26 (Leiterplattenbesatz) ermittelten Signal-Nettointensitäten liegen jedoch z.T. weit außerhalb der Kalibrierung, so dass diese nicht zur Berechnung von Bromgehalten in den Proben herangezogen werden kann. Für die Stoff- und Dämmschaumproben kann aus den ermittelten Signal-Nettointensitäten und den PBDE-Gehalten (s. Kap. 5.8.1) ein Korrelationsfaktor berechnet werden, welcher einen Zusammenhang zwischen der Signal-Nettointensität und dem Bromgehalt in der Probe erstellt. Der Bromgehalt der Probe wird aus den ermittelten PBDE-Gehalten unter Berücksichtigung der Bromgehalte der PBDE-Kongenerere berechnet, die Ergebnisse sind in Tabelle 5.29 dargestellt.

Tabelle 5.29: Korrelation zwischen dem ermittelten Bromgehalt in den Proben und der Signal-Nettointensität der RFA-Messung

	Bromgehalt, berechnet aus dem ermittelten PBDE-Gehalt [mg g ⁻¹]	RFA-Screening Signal-Nettointensität	Korrelationsfaktor Signal-Nettointensität pro 1 mg g ⁻¹ Brom
Sesselbezug Unterseite	57,6	4023	70
Sesselbezug Oberseite	17,9	2212	125
Bezugsstoff 1	19,3	11010	572
Bezugsstoff 2	17,2	9075	527
Bezugsstoff 3	9,6	9513	991
Bezugsstoff 4	16,5	8946	542
Bezugsstoff 5	15,4	9143	594
Bezugsstoff 6	11,3	7208	640
Bezugsstoff 7	10,1	6422	635
Dämmschaum	23,6	52	2

Für die gleiche Matrix (Bezugsstoff) und das gleiche Flammschutzmittel (PENTA-BDE) lassen sich mit der RFA reproduzierbare Korrelationsfaktoren gewinnen (relative Standardabweichung 7 %). In diesem Rahmen ist daher auch eine Abschätzung des Bromgehaltes in der Probe möglich. Jedoch sind die Signalintensitäten von der Matrix und vom verwendeten Flammschutzmittel abhängig. Der Stoff 3 ist mit DECA-BDE flammgeschützt, diese Probe weist, obwohl die gleiche Matrix wie in den anderen Versuchen vorliegt, einen anderen Korrelationsfaktor auf.

Auch bei Änderung der Matrix (z.B. dem mit DECA-BDE flammgeschützten Dämmschaum oder dem Sesselbezug) ist der Korrelationsfaktor nicht mit denen der anderen Messungen (für die Bezugsstoffe) vergleichbar. Dies weist auf eine starke Matrixabhängigkeit dieser Untersuchungsart hin.

Auch bei den Untersuchungen an Leiterplattenbesatzteilen (s. Kap. 5.8.2) scheint die Aussagekraft der RFA-Messungen begrenzt. In nur einer untersuchten Probe (einem Platinen-Steckverbinder, s. Tabelle 5.26) konnte PBDE nachgewiesen werden, obwohl alle aufgeführten Proben z.T. ein starkes Bromsignal besitzen. Die Aussage, dass Brom enthalten ist, kann somit nur einen Verdacht schaffen, der eine ausführliche Analyse nach sich zieht. Aufgrund der niedrigen ermittelten Nachweisgrenze der Methode (s. Kap. 5.2.1.1), kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei negativem RFA-Ergebnis (keine Bromlinie im Spektrum erkennbar) keine PBDE enthalten

sind. Jedoch wurde die Nachweisempfindlichkeit der Untersuchung nur für zwei, relativ reine Matrices untersucht. Aufgrund der starken Matrixabhängigkeit der RFA-Messung, können andere Inhaltsstoffe (wie Additive oder auch Metalle) die Nachweisgrenze verschlechtern.

Der Zusatz von Antimon als Synergist kann ebenfalls mit der RFA nachgewiesen werden. Jedoch wird an den Untersuchungen der Leiterplattenbesatzteile (s. Kap. 5.8.2) sichtbar, dass auch die Anwesenheit von Antimon nicht zwingend auf einen Zusatz von PBDE als FSM hinweist (s. Tabelle 5.26).

Zudem ist die Schichtdicke der Probe für die Berechnung der Signal-Nettointensitäten der RFA-Messung und somit zum Vergleich von verschiedenen Proben untereinander nötig. Insbesondere bei Leiterplattenbesatzteilen und anderen inhomogenen Proben ist es schwierig oder nicht möglich die Schichtdicke zu bestimmen. Außerdem bestehen elektrische und elektronische Kleinteile meist aus unterschiedlichen Materialien (z.B. verschiedene Polymere und Metalle), welche ebenfalls die Messung einzelner Komponenten erschweren können

Die vorliegenden Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass aufgrund der Signalintensität der RFA-Messung im Allgemeinen keine quantitative Aussage über den Bromgehalt oder den FSM-Gehalt gemacht werden kann. Jedoch kann die RFA insbesondere bei großen Probenmengen und vielen verschiedenen, unbekanntenen Proben (z.B. in der Elektronikverwertung) als erstes Screening auf bromhaltige Kunststoffe sehr nützliche Hinweise liefern und somit eine Vor- und Aussortierung aller bromhaltigen Polymere ermöglichen. Ist eine genaue Identifizierung der Art des Bromzusatzes und des Gehaltes erforderlich, müssen jedoch weitere Analysen folgen.

6 Emission von PBDE aus Polymeren

Um Aussagen über das Emissionsverhalten von PBDE treffen zu können, ist eine Prüfmethode notwendig, mit der das Ausmaß der Freisetzung von PBDE aus unterschiedlichen Materialien unter standardisierten Randbedingungen bestimmt werden kann. Die Höhe der Emission, die von einer Probe ausgeht, wird hierbei als flächenspezifische Emissionsrate $SE_{Ra}(t)$ ausgedrückt und z.B. nach Formel (6.1) berechnet.

$$SE_{Ra}(t) [ng \cdot m^{-2} h^{-1}] = \frac{m_{PBDE}}{A \cdot t} \quad (6.1)$$

mit m_{PBDE} = emittierte Masse PBDE [ng]
 A = Oberfläche der Probe [m^2]
 t = Messzeit [h]

Die erhaltenen Emissionsraten können für eine Expositionsabschätzung durch den Gebrauch flammgeschützter Produkte im Innenraum herangezogen werden. Die Untersuchung der Produkte (s. Tabelle 6.1) auf PBDE-Emissionen erfolgte unter Standardbedingungen (Temperatur: 23 °C; relativer Luftfeuchtigkeit: 50 %), bei erhöhter Temperatur (40 °C oder 60 °C) und unter Einfluss von UV-Licht in Emissionsprüfkammern (EPK).

Tabelle 6.1: Probenmaterialien für die Emissionsmessungen

	Σ PBDE-Isomere Gehalt [$mg g^{-1}$]
ABS/PENTA-BDE	8,6
PUR-H/PENTA-BDE	10,3
PUR-H/PENTA-BDE	22,0
ABS/OCTA-BDE	19,6
PS/DECA-BDE (+ 3 % Sb_2O_3 + Farbstoff)	68,0

Bei der Messung von SVOC besitzen Senkeneffekte, d.h. Adsorptionserscheinungen an den Wänden oder Einbauten der EPK große Bedeutung. Die beste Maßnahme zur Reduzierung dieser Senkeneffekte besteht in einer Minimierung der Adsorptionsflächen. Die relevante Größe ist hierbei das Verhältnis von emittierender Fläche (Quelle) zu Wandfläche (Senke) innerhalb der EPK (Quellen/Senken-Verhältnis). Je

größer der Wert ist, desto schneller sollten die EPK-Wände bezüglich der Adsorption/Desorption von SVOC im Gleichgewicht sein.

Die in der EPK vorliegenden Senkeneffekte lassen sich u.a. durch Adsorptionseffekte erklären. Es gibt zwei Möglichkeiten, wie Moleküle an Oberflächen adsorbieren können:

Die Physisorption (physikalische Adsorption) beruht auf Van-der-Waals- oder Dipolwechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche. Solche Wechselwirkungen sind zwar schwach, wirken jedoch über große Entfernungen. Die bei der Bindung freiwerdende Energie ($\approx 25 \text{ kJ mol}^{-1}$) reicht nicht zum Aufbrechen von Bindungen aus. Ein physisorbiertes Teilchen kann daher durch Schwingung spontan die Oberfläche im Ursprungszustand wieder verlassen. Die Halbwertszeit des Verweilens eines Teilchens auf der Oberfläche ist u.a. von der Temperatur und Bindungsstärke abhängig. Bei der Chemisorption (chemische Adsorption) werden die Teilchen über eine chemische (oft kovalente) Bindung an die Oberfläche gebunden. Die freiwerdende Energie ist hier viel größer als die der Physisorption ($\approx 200 \text{ kJ mol}^{-1}$) und kann zum Auseinanderbrechen der Moleküle führen. Auf diese Weise lässt sich die katalytische Aktivität von Oberflächen verstehen (ATKINS 1990).

Die Adsorption der PBDE an die Kammeroberfläche wird auf einer physikalischen Adsorption und auf einer Kondensation beruhen und ist somit reversibel, so dass sich innerhalb der EPK ein dynamisches Gleichgewicht zwischen PBDE-Konzentration in der Luft, der adsorbierten PBDE auf der Oberfläche und der PBDE im Prüfkörper einstellt (s. Gleichung (6.2)).

$$c_{PBDE \text{ Luft}} [mg \cdot m^{-3}] \Leftrightarrow c_{PBDE \text{ Oberfläche}} [mg \cdot m^{-2}] \Leftrightarrow c_{PBDE \text{ Probe}} [mg \cdot g^{-1}] \quad (6.2)$$

Die Adsorptionswahrscheinlichkeit einer Substanz auf einer definierten Oberfläche berechnet sich aus der Anzahl der Moleküle, die in einer Zeiteinheit auf die Oberfläche treffen und der Anzahl der Moleküle, die in dieser Zeiteinheit adsorbiert werden und sinkt bei steigender Bedeckung der Oberfläche.

Die Anzahl der Moleküle, die adsorbiert werden, wird u.a. von der Struktur und Größe der Oberfläche und der Affinität der PBDE zu dieser Oberfläche beeinflusst. Durch die Verwendung von Glasoberflächen wird versucht diese Affinität möglichst gering zu halten.

Die Anzahl der Moleküle, die auf die Oberfläche auftreffen, ist u.a. von der Konzentration der PBDE in der Luft abhängig. Diese wird wiederum durch unterschiedliche durch den Aufbau der EPK festen Bedingungen (wie Druck, Temperatur, Luftstrom, Geometrie und PBDE-Gehalt des Prüfkörpers) sowie durch den Dampfdruck und den Siedepunkt der Emittenten beeinflusst. Ein höherer Dampfdruck bedingt eine leichtere Verflüchtigung und somit höhere Konzentration der PBDE in der EPK-Luft. PBDE mit niedrigem Dampfdruck verflüchtigen sich schwer aus der Probenmatrix und kondensieren bzw. adsorbieren leicht auf vorhandenen Oberflächen. Auch die Verdampfung bzw. Desorption von der Oberfläche ist hier erschwert, so dass dies zu einer Anreicherung der schwerflüchtigen PBDE an den Oberflächen der EPK führt.

Für eine gegebene Temperatur besteht eine Beziehung zwischen der Zahl der pro Oberflächeneinheit adsorbierten Teilchen und der Konzentration der PBDE in der Gasphase. Die Kurve, die diese Beziehung beschreibt, wird Adsorptionsisotherme genannt. Die einfachste Berechnung einer Isotherme (nach Langmuir) basiert auf der Annahme, dass alle Adsorptionsplätze äquivalent sind und die Adsorptionswahrscheinlichkeit nicht davon abhängt, ob die Nachbarplätze frei oder besetzt sind. Die Adsorptionsisotherme nach Langmuir beginnt am Nullpunkt und steigt zunächst steil an. Mit zunehmender Konzentration wird die Kurve flacher und nähert sich anschließend einem Maximum. Dieses Maximum entspricht einem Belegungsgrad von 1 (alle Adsorptionsplätze belegt). Bei der Langmuirschen Isotherme wird jedoch u.a. vernachlässigt, dass die erste adsorbierte Schicht als Substrat für weitere Adsorption dienen kann. Solche Effekte werden in der von Brunauer, Emmet und Teller (BET) eingeführten stufenweisen Isotherme berücksichtigt (ATKINS 1990).

6.1 Emissionsmessungen in einer 0,023 m³-EPK

6.1.1 Ziele der Versuche und Versuchsdurchführung

1. Von zwei Polyurethanhartschaum (PUR-H)-Proben mit einem PENTA-BDE-Gehalt von ca. 1 Gewichts-% bzw. ca. 2 Gewichts-% werden die $SER_a(t)$ bestimmt, um den Einfluss des PENTA-BDE-Gehaltes auf die resultierende $SER_a(t)$ zu untersuchen.
2. Eine mit ca. 2 % OCTA-BDE flammgeschützte ABS-Platte wird beispielhaft für ein hochbromiertes PBDE-Erzeugnis auf ihr Emissionsverhalten untersucht.

Für die Untersuchungen im Rahmen der Arbeit wurde eine EPK mit einem Volumen von $0,023 \text{ m}^3$ bei Standardklimabedingungen (Temperatur = $23 \text{ }^\circ\text{C}$, relative Luftfeuchtigkeit = 50% , Manteltemperierung) eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus, der Probenahme und der Messungen ist in Kap. 9.14.2 bzw. Kap. 9.14.1 detailliert beschrieben.

Bei den PUR-H Proben wurden die Seitenflächen mit Klebeband aus Aluminium abgeklebt, da diese eine andere Oberflächenstruktur (glatte Oberfläche ohne Poren) als die gesägten Seiten aufwiesen und sonst zu einer Veränderung der $\text{SER}_a(t)$ führen könnten.

Die Parameter der Untersuchungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Parameter der Emissionsuntersuchungen in der $0,023 \text{ m}^3$ -EPK unter Standardbedingungen

	PUR-H/PENTA-BDE (1 %)	PUR-H/PENTA-BDE (2 %)	ABS/OCTA-BDE (2 %)
ermittelte PBDE-Zusammensetzung	TetraBDE-Isomere: $3,6 \text{ mg g}^{-1}$ PentaBDE-Isomere: $5,3 \text{ mg g}^{-1}$ HexaBDE-Isomere: $1,4 \text{ mg g}^{-1}$	TetraBDE-Isomere: $7,6 \text{ mg g}^{-1}$ PentaBDE-Isomere: $11,1 \text{ mg g}^{-1}$ HexaBDE-Isomere: $3,2 \text{ mg g}^{-1}$	HexaBDE-Isomere: $1,9 \text{ mg g}^{-1}$ HeptaBDE-Isomere: $9,2 \text{ mg g}^{-1}$ OctaBDE-Isomere: $8,5 \text{ mg g}^{-1}$
Probenfläche A	$0,013 \text{ m}^2$		$0,08 \text{ m}^2$
Probenoberfläche	gesägt		glatt
Volumenstrom \dot{V}	$0,12 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$		
Flächenspezifische Luftdurchflussrate q	$9,2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$		$1,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
Senke (Oberfläche der EPK)	$0,37 \text{ m}^2$		
Quellen-Senken-Verhältnis	0,04		0,22
Versuchsdauer	83 Tage	126 Tage	140 Tage
Wechsel der Probenahme- rohre	14-täglich		
Probenahmestrom	$2,1 \text{ m}^3 \text{ Tag}^{-1}$		
Probenahmestrom	ca. 30 m^3		

6.1.2 Ergebnisse und Diskussion

6.1.2.1 Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsrate

Bei der Untersuchung des PUR-H/PENTA-BDE konnten in beiden Proben die Hauptisomere des technischen Produktes (BDE47 und BDE99) auch als Hauptemittenten identifiziert werden. Neben diesen wurde das TetraBDE-Isomer BDE66 und das PentaBDE-Isomer BDE85 in Spuren und das PentaBDE-Isomer BDE100 in einer Konzentration von $1,5 \text{ ng m}^{-3}$ identifiziert. Zudem wurden die TriBDE-Isomere BDE17 und BDE28 in Konzentrationen bis zu 2 ng m^{-3} und Spuren des HexaBDE-Isomers BDE153 nachgewiesen (s. Abb. 6.1).

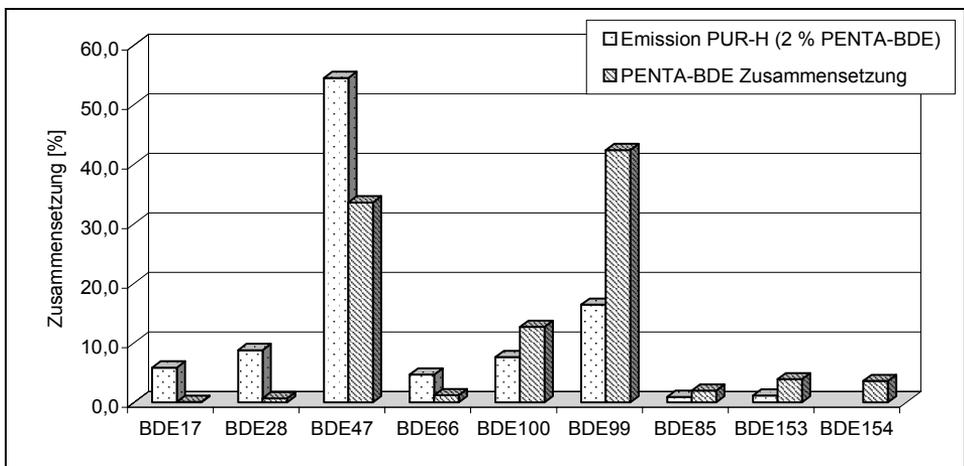


Abb. 6.1: Vergleich der prozentualen Isomerenverteilung des technischen PENTA-BDE-Produktes DE-71 mit der Zusammensetzung der ermittelten Emissionen nach 69 Tagen der Probe PUR-H (2 % PENTA-BDE)

Sowohl auf den PU-Schäumen zur Durchbruchskontrolle als auch auf den vor jeder Beladung entnommenen Blindwerten (s. Kap. 9.14.1) konnten keine PBDE nachgewiesen werden.

Ein Vergleich der ermittelten PBDE-Zusammensetzungen (s. Abb. 6.1) zeigt, dass in der Luft der EPK die niedrigerbromierten PBDE (Tri- und TetraBDE) in höheren Anteilen gefunden werden, als sie im technischen PENTA-BDE vorhanden sind. Dies ist durch die unterschiedlichen Dampfdrücke der PBDE (TetraBDE-Isomere: $1,45 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ (25 °C), PentaBDE-Isomere: $7,76 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ (25 °C) KEMMLEIN 2003) begründet: Die PBDE mit hohen Dampfdrücken können leichter emittieren und treten

daher in höheren Konzentrationen in der Luft auf, als die PBDE mit niedrigen Dampfdrücken. Eine sehr ähnliche Isomerenverteilung erhält auch WILFORD 2003 bei der Emissionsprüfkammeruntersuchung eines mit PENTA-BDE flammgeschütztem PUR-Schaums.

Die Konzentrationsverläufe der beiden Untersuchungen (PUR-H mit 1 % bzw. 2 % PENTA-BDE) über die gesamte Messzeit von 83 Tagen bzw. 126 Tagen sind für die Hauptmittelen BDE47 und BDE99 in Abb. 6.2 dargestellt.

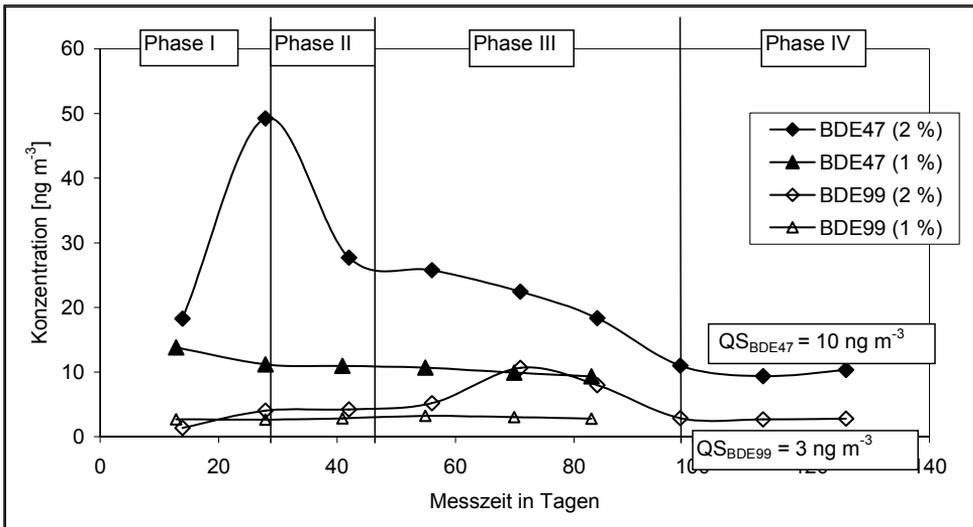


Abb. 6.2: Konzentrationsverläufe für BDE47 und BDE99 aus zwei PUR-Hartschäumen mit unterschiedlichen PENTA-BDE Gehalten als Funktion der Messzeit (PUR-H/PENTA-BDE 1%; PUR-H/PENTA-BDE 2%); QS: quasi-stationärer Zustand, Phasen: s. Erklärung im Text

Während beim PUR-H (1 % PENTA-BDE) über den gesamten Prüfzeitraum von 83 Tagen gleich bleibende BDE47 und BDE99 Konzentrationen ermittelt werden konnten (11 ng m^{-3} BDE47 bzw. 3 ng m^{-3} BDE99), zeigt sich beim PENTA-BDE 2 % insbesondere beim BDE47 ein anderes Bild: Zunächst findet ein Anstieg statt, welcher bei ca. 30 Tagen (BDE47: 50 ng m^{-3}) bzw. ca. 70 Tagen (BDE99: 11 ng m^{-3}) in ein Maximum führt. Anschließend fällt die Konzentration wieder ab und es stellt sich ein quasi-stationärer Zustand ein.

Im Gegensatz zu den VOC-Emissionen, die in EPK-Untersuchungen in der Regel nach einer Versuchszeit von wenigen Stunden ein Maximum durchlaufen, dauert es

beim BDE47 offensichtlich wesentlich länger, bis die maximale Konzentration durchlaufen ist. Der Konzentrationsverlauf innerhalb der Emissionsprüfkammer lässt sich unter der Annahme, dass Migrationseffekte zu Beginn nur eine vernachlässigbare Rolle spielen, wie folgt erklären: Bei den PBDE tritt zunächst eine Sättigung der Kammerwände auf. Sind diese gesättigt, steigt die Konzentration in der Luft an. Anschließend findet eine Abreicherung der Probenoberfläche statt, welche zu einer Abnahme der Konzentration führt. Es stellt sich ein quasi-stationärer Zustand ein, welcher u.a. durch die Migration der PBDE-Isomere vom Inneren des Produktes an die Oberfläche und Ad- und Desorptionseffekte der PBDE-Isomere an der Kammeroberfläche beeinflusst wird.

In der Literatur findet man in EPK-Versuchen für andere schwerflüchtige Verbindungen (Flammschutzmittel, Biozide, Weichmacher) ähnliche Konzentrationsverläufe (KEMMLEIN 2003, JANN 2002, HORN 2003, JANN 1999a, JANN 1999b). Die für die VOC typische signifikante Abnahme der Konzentration konnte auch hier über einen Versuchszeitraum von Wochen bis einige Monaten nicht beobachtet werden.

Bei KEMMLEIN 2003 werden für die Flammschutzmittel Tris(chlorpropyl)phosphat (TCPP), Triphenylphosphat (TPP), Bisphenol-A-bis(diphenyl-)phosphat (BDP) und Recorcinol-bis-(diphenyl-)phosphat (RDP) in EPK-Untersuchungen an unterschiedlichen Materialien (PIR-Dämmschäume, synthetischer Kautschuk, IT-Geräte, PU-Montageschaum, Matratze) Konzentrationsprofile erhalten, deren Verlauf sehr ähnlich zur Abb. 6.2 ist: Über einen ersten Zeitraum steigt die Konzentration langsam an (Phase I), innerhalb der nächsten Messtage liegt ein Maximum vor (Phase II) und danach klingen die ermittelten Konzentrationen wieder leicht ab (Phase III) und es stellt sich ein quasi-stationärer Zustand ein (Phase IV). In KEMMLEIN 2003 wird dieses Verhalten dadurch erklärt, dass sich erst nach einer gewissen Zeit ein quasi-stationärer Zustand zwischen der Konzentration von TCPP in der Luft und der Adsorption an den Kammerwänden einstellt. Als weitere mögliche Ursache für den Emissionsverlauf wird zudem die Migration des TCPP an die Oberfläche des PIR-Dämmschaums vermutet.

Für den Weichmacher Diisobutylphthalat und den Photoinitiator Benzophenon konnte von JANN 2002, JANN 1999a und WILKE 2005 ebenfalls während der ersten Mess-

tage ein Konzentrationsanstieg beobachtet werden, der auch hier auf Senkeneffekte an den Kammerwänden zurückgeführt wird.

Für das Biozid Tebuconazol konnte aus einem behandelten Holz über einen Zeitraum von 170 Tagen ein kontinuierlicher Konzentrationsanstieg in der Emissionsprüfkammerluft nachgewiesen werden (WILKE 2005). Auch bei der Untersuchung der Emission von phosphororganischen Verbindungen (POV) aus einem Fernsehgerät (WENSING 2004) wurde über ca. 23 Tage ein stetiger Anstieg der Konzentrationen der Verbindungen Tributylphosphat (TBP), Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und TCPP beschrieben. Zudem zeigte sich bei Studien zum Emissionsverhalten von Phthalsäureestern aus Vinyltapeten (WENSING 2004), dass die Konzentrations-Zeit-Kurven für diese Verbindungen in der Regel über einen Zeitraum von 14 Tagen nahezu konstant blieben.

Die durchgeführten Studien (s. Abb. 6.2) zeigen, dass sich die PBDE im EPK-Versuch sehr ähnlich zu den in der Literatur beschriebenen Untersuchungen an anderen SVOC verhalten. Durch den langen Untersuchungszeitraum konnte dargelegt werden, dass sich das Emissionsprofil von SVOC in vier Phasen einteilen lässt:

Phase I	Konzentrationsanstieg
Phase II	Konzentrationsmaximum
Phase III	Konzentrationsabfall
Phase IV	Einstellung eines quasi-stationären Zustands

Je nach Art der schwerflüchtigen Substanz sind die einzelnen Phasen unterschiedlich stark ausgeprägt, insbesondere die Phasen III und IV sind stark von der Art des Analyten und dessen Einbindung in die untersuchte Matrix abhängig. Der Konzentrationsabfall in Phase III wird auf ein Zusammenspiel zwischen Abreicherung der SVOC an der Oberfläche der Matrix und Migration der SVOC innerhalb der Matrix zurückgeführt. Insbesondere bei SVOC die nur oberflächlich aufgetragen werden, wie z.B. Biozide, ist die Phase III nur schwach ausgeprägt (WILKE 2005), da nur eine geringe Migration des SVOC innerhalb der Proben erfolgt.

6.1.2.2 Berechnung der Flächenspezifischen Emissionsrate $SER_a(t)$

Zur Abschätzung der $SER_a(t)$ werden die letzten drei Werte beider Messungen (PUR-H mit 1 % bzw. 2 % PENTA-BDE) als quasi-stationärer Zustand für BDE47,

BDE99 und BDE100 angenommen. Damit ergeben sich für beide Materialien mittlere Konzentration von $c_{\text{BDE47}} = 10 \text{ ng m}^{-3}$, $c_{\text{BDE99}} = 3 \text{ ng m}^{-3}$ und $c_{\text{BDE100}} = 1,5 \text{ ng m}^{-3}$. Es fällt auf, dass sich die Konzentrationen des quasi-stationären Zustands der beiden Versuche nicht signifikant unterscheiden, obwohl im zweiten Versuch die doppelte Menge an PENTA-BDE (2 % statt 1 %) enthalten ist. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben:

Zum einen liegen die PENTA-BDE Gehalte in den Proben mit 1 % und 2 % sehr dicht beieinander. Leider war es nicht möglich eine Probe mit einem höheren Gehalt (z.B. 10 % PENTA-BDE) zu erhalten, um den Unterschied und damit auch die möglichen Auswirkungen auf die $\text{SER}_a(t)$ zu vergrößern. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die Emission der PBDE-Isomere aus PUR-H im quasi-stationären Zustand bei geringen Unterschieden im PBDE-Gehalt unabhängig von diesen ist. Weiterhin könnte durch eine Abreicherung in der oberen Grenzschicht des Materials (wenige μm) die Grenzschichtkonzentration in beiden Proben nach einiger Zeit quasi gleich sein. Die Migration der PBDE-Isomere könnte hier den wesentlichen Einflussfaktor auf die Emission darstellen. In diesem Zusammenhang spielt die Beschaffenheit der Probe wie eine offene oder geschlossene Porenstruktur sowie die Eigenschaften der Emitenten (PBDE Kongenere) eine entscheidende Rolle. Ein weiterer Punkt ist, dass das eingebrachte PENTA-BDE nicht vollständig homogen im Produkt verteilt ist. Die PBDE-Gehaltsbestimmung erfolgte an einer gemahlten Probe und spiegelt daher nur einen Mittelwert des PBDE-Gehaltes im PUR-H wieder. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das PENTA-BDE in „Nestern“ (d.h. punktuell angehäuft) vorliegt und so eine homogene Verteilung nicht gegeben ist. Daher besteht die Möglichkeit, dass der wirkliche Unterschied im PBDE-Gehalt zwischen den beiden Prüfobjekten kleiner ist, als ein Vergleich der ermittelten Gehalte vermuten lässt.

Mit Hilfe der Flächenspezifischen Luftdurchflussrate $q [\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}]$ und der Konzentration des quasi-stationären Zustands $c [\text{ng}/\text{m}^3]$ kann nach Formel (6.3) die Flächenspezifische Emissionsrate $\text{SER}_a(t) [\text{ng}/\text{m}^2\text{h}]$ für die Isomere berechnet werden.

$$\text{SER}_a(t) [\text{ng} \cdot \text{m}^{-2}\text{h}^{-1}] = c [\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}] \cdot q [\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}\text{h}^{-1}] \quad (6.3)$$

Die flächenspezifische Luftdurchflussrate q ergibt sich unter Berücksichtigung der eingebrachten Probenfläche A [m^2] und dem Volumenstrom V° [$m^3 h^{-1}$] in der Emissionsprüfkammer mit Hilfe der Gleichung (6.4).

$$q \left[m^3 \cdot m^{-2} h^{-1} \right] = \frac{V^\circ \left[m^3 \cdot h^{-1} \right]}{A \left[m^2 \right]} \quad (6.4)$$

Für die vorliegenden Ergebnisse PUR-H/PENTA-BDE ergeben sich die in Tabelle 6.3 genannten $SER_a(t)$.

Tabelle 6.3: Berechnung der flächenspezifischen Emissionsrate $SER_a(t)$ für die Untersuchung von PUR-H/PENTA-BDE (C_1 % PENTA-BDE = C_2 % PENTA-BDE)

PUR-H	BDE47	BDE99	BDE100
A [m^2]	0,013		
V° [$m^3 h^{-1}$]	0,120		
q [$m^3 m^{-2} h^{-1}$]	9,23		
c [$ng m^{-3}$]	10	3	1,5
$SER_a(t)$ [$ng m^{-2} h^{-1}$]	92	28	14

A: Probenfläche; V: Volumenstrom; q: flächenspezifische Luftdurchflussrate; c: Konzentration am quasi-stationären Zustand

Die Unterschiede zwischen der $SER_a(t)_{BDE47}$ und $SER_a(t)_{BDE99}$ lassen sich durch die schon unter Kap. 6.1.2.1 beschriebenen Differenzen in den Dampfdrücken dieser Substanzen begründen. Die Differenzen zwischen $SER_a(t)_{BDE99}$ und $SER_a(t)_{BDE100}$ sind durch die ungleichen Konzentrationen (s. Kap. 5.1) im Produkt erklärbar.

6.1.2.3 Abschätzung der realen Innenraumluftkonzentration

Aus den in Kap. 6.1.2.2 ermittelten $SER_a(t)$ für PENTA-BDE aus PUR-H kann eine Abschätzung der realen Innenraumluftkonzentration erfolgen.

Bezogen auf einen in DIN V ENV 13419-1 bzw. DIN EN ISO 16000-9 beschriebenen Modellraum mit einer Größe von $17,4 m^3$ und einen angenommenen Luftwechsel von 0,5 pro Stunde kann über die flächenspezifische Luftdurchflussrate q (s. Tabelle 6.3) die entsprechende Oberfläche A^0 , des mit PENTA-BDE flammgeschützten Materials, in Modellraum berechnet werden (s. Formel (6.5)). Hierbei werden vereinfachte Randbedingungen angenommen. So finden Senkeneffekte an Innenraumoberflächen sowie Staubpartikeln bei dieser Berechnung keine Berücksichtigung, obwohl sie für SVOC eine wesentliche Rolle spielen. Eine Modellierung der in Realräumen vorlie-

genden Senken-Verhältnisse ist jedoch schwierig und zudem wenig sinnvoll, da diese Effekte von Raum zu Raum unterschiedlich sind.

Der Luftvolumenstrom V^0 im Modellraum liegt bei $8,7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ($= 17,4 \text{ m}^3 / 0,5 \text{ h}$).

$$A^0 [\text{m}^2] = \frac{V^0 [\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]}{q [\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}]} = \frac{8,7}{9,2} = 0,95 \quad (6.5)$$

Es ergibt sich eine Oberfläche im Modellraum von $0,95 \text{ m}^2$, diese entspricht z.B. der Oberfläche eines flammgeschützten Sessels oder der Textilbezüge von zwei Bürostühlen. Aus den in den EPK ermittelten Konzentrationen C_{BDE47} , C_{BDE99} und C_{BDE100} am quasi-stationären Zustand (s. Kap. 6.1.2.1) ergäben sich somit in einem Modellraum (Volumen: $17,4 \text{ m}^3$, Luftwechsel: $0,5 \text{ h}^{-1}$, mit PENTA-BDE flammgeschützte Oberfläche: $0,95 \text{ m}^2$) unter den genannten Einschränkungen Innenraumluftkonzentrationen c_{innen} [ng m^{-3}] von 10 ng m^{-3} für BDE47, 3 ng m^{-3} für BDE99 und $1,5 \text{ ng m}^{-3}$ für BDE100.

In Innenraumluftuntersuchungen (WIJESEKRA 2002, HITES 2004, RA PENTA-BDE 2000) wurden die PentaBDE-Isomere in Konzentrationen von bis zu $0,6 \text{ ng m}^{-3}$ (s. Tabelle 6.4) gefunden. Bei den in der Literatur beschriebenen Probenahmen (Anreicherung der PBDE auf einen Glasfilter und einen PU-Schaum, anschließender Extraktion und GC/MS-Messung) findet keine reine Luftprobenahme statt, sondern eine zusätzliche Probenahme von PBDE-haltigem Feinstaub, der auf dem Filter gesammelt wird. Somit entsprechen die in Tabelle 6.4 beschriebenen Innenraumluftkonzentrationen immer der Summe der PentaBDE-Isomere in der Luft und im Schwebstaub. In den Emissionsprüfkammern liegen nahezu staubfreie Bedingungen vor, daher geben die nach Formel (6.5) berechneten Innenraumluftkonzentrationen rein idealisierte Luftkonzentrationen wieder.

Tabelle 6.4: Vergleich von Innenraumluftuntersuchungen aus der Literatur im Vergleich zu der berechneten Konzentration im Modellraum

Σ PentaBDE	Literatur
$4,5 \text{ ng m}^{-3}$	berechnet für den Modellraum
$0,6 \text{ ng m}^{-3}$	WIJESEKERA 2002
$0,4 \text{ ng m}^{-3}$	HITES 2004
$0,3 \text{ ng m}^{-3}$	RA PENTA-BDE 2000
$0,2 \text{ ng m}^{-3}$	HARRAD 2004

Ein Vergleich der berechneten Luftkonzentrationen im Modellraum mit Ergebnissen von Innenraumluftuntersuchungen (s. Tabelle 6.4) zeigt, dass die in Realräumen gefundene PBDE-Konzentration unter der experimentell ermittelten Luftkonzentration unter idealisierten Standardbedingungen liegt.

Die Unterschiede können wie schon erwähnt z.B. auf Adsorptionserscheinungen im Realraum zurückgeführt werden, da immer berücksichtigt werden muss, dass es in Innenräumen zu starken Senkeneffekten (z.B. Anlagerung an Staub oder Oberflächen) und somit zu einer Verringerung der Innenraumlufkonzentration kommen kann. Die periodische Reinigung des Innenraumes (Entfernung von Staub) wird zusätzlich zu einer Verringerung der PBDE-Gesamtbelastung führen. Zudem ist der Gehalt an PBDE in den Realräumen nicht bekannt, so dass die geringen gefundenen Konzentrationen auch auf nur kleine PBDE-Emissionsflächen zurückgeführt werden könnten.

6.1.2.4 Emissionsverhalten einer mit OCTA-BDE flammgeschützten ABS-Platte

Die mit OCTA-BDE flammgeschützte ABS-Platte zeigte nur eine geringe Emission an PBDE. Nach 100 Tagen konnten erstmals Spuren der HexaBDE-Isomere BDE153 und BDE154 und des HeptaBDE-Isomers BDE183 (je bis zu $0,8 \text{ ng m}^{-3}$) in der Luft nachgewiesen werden. Diese Konzentration blieb über die folgenden drei Messungen bis zum Versuchsende nahezu konstant. In der Spülfraction, die durch Spülen der EPK nach Versuche mit Toluol und Aceton gewonnen wurde, konnten BDE154, BDE153 und BDE183 aber auch das OctaBDE-Isomer BDE197 nachgewiesen werden. Beim Vergleich der prozentualen Zusammensetzungen der über die Luft erfassten PBDE und der Spülfraction mit der des technischen OCTA-BDE Produktes (s. Abb. 6.3) zeigt sich, dass analog Kap. 6.1.2.1 insbesondere die niedriger bromierten PBDE in der Emissionsprüfkammerluft nachgewiesen werden können.

KEMMLEIN 2003 konnte bei der Messung eines alten Fernsehgehäuses welches mit OCTA-BDE flammgeschützt vorlag, ebenfalls keine PBDE mit mehr als sechs Bromatomen in der Luft nachweisen, wogegen in der Spülfraction PBDE mit bis zu acht Bromatomen nachgewiesen werden konnten.

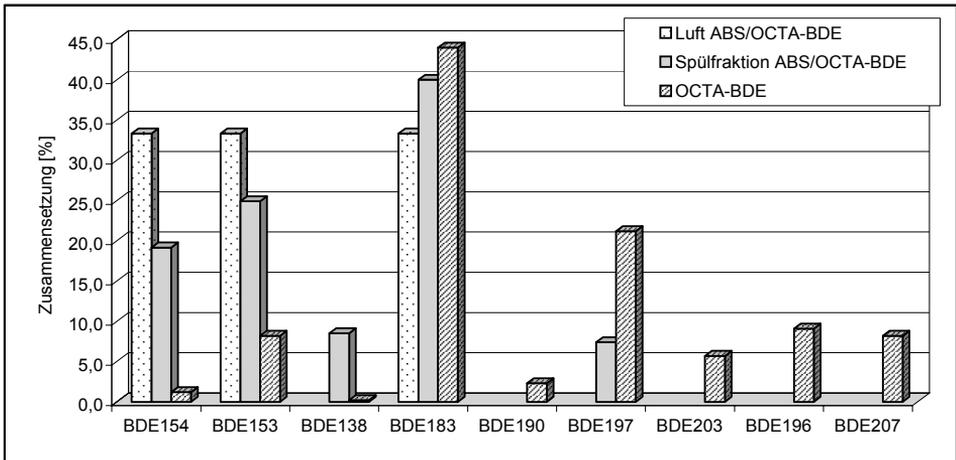


Abb. 6.3: Vergleich der Zusammensetzung des technischen OCTA-BDE mit der Zusammensetzung der in der Luft nachgewiesenen PBDE und der Zusammensetzung der Spülfraktion

Aus den ermittelten PBDE Gehalten an der Kammerwand kann nach Formel (6.1) die Flächenspezifische Emissionsrate $SER_a(t)$ abgeschätzt werden (Tabelle 6.5).

Ein Vergleich der berechneten Ergebnisse mit den $SER_a(t)$ von KEMMLEIN 2003 zeigt, dass in der hier durchgeführten Arbeit für die Hepta- und OctaBDE-Isomere geringere $SER_a(t)$ gefunden werden.

Tabelle 6.5: Berechnung der Flächenspezifischen Emissionsrate $SER_a(t)$ für die Untersuchung von ABS/OCTA-BDE (Probenfläche $0,08 \text{ m}^2$, Versuchsdauer 140 Tage = 3360 h)

	HexaBDE BDE153	HexaBDE BDE154	HeptaBDE BDE183	OctaBDE BDE197
PBDE-Gehalt in Spülfraktion [ng]	51,3	66,7	107,1	19,8
$SER_a(t)$ [$\text{ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$]	0,19	0,25	0,40	0,07
KEMMLEIN 2003 $SER_a(t)$ [$\text{ng m}^{-2}\text{h}^{-1}$]			4,5	1,5

Dies lässt sich durch unterschiedliche Ursachen erklären: Zum einen ist die OCTA-BDE-Konzentration in der Probe bei KEMMLEIN 2003 mit ca. 9 % weitaus höher, als die in dieser Studie verwendeten 2 Gewichts-% OCTA-BDE. Des weiteren erfolgte bei KEMMLEIN 2003 die Quantifizierung über das technische OCTA-BDE-Produkt. Dies könnte, neben dem Alter (min. 25 Jahre) und der fehlenden Informationen über

die PBDE-Zusammensetzung der Probe, zusätzlich ein Grund für die abweichenden $SER_a(t)$ sein.

6.2 Emissionsmessungen in einer 0,0007 m³-EPK unter Temperaturerhöhung (60 °C)

Für die Untersuchung der schwerflüchtigen FSM muss die Methode von WOLF 2000 und HEITMANN 1999 (s. Kap. 2.6) leicht modifiziert werden. Da die Glaswand aufgrund der direkten Beheizung durch den Heizpilz eine höhere Temperatur besitzt als die eingeschlossene Luft, muss der direkte Kontakt zwischen der Probe und dem Glaskolben vermieden werden, zudem soll ein Materialabrieb möglichst verhindert werden. Dazu wird ein Glashaken verwendet, an den die Probe an einem temperaturstabilen Faden aufgehängt wird. Die Probenahme erfolgt über eine Anreicherung auf PU-Schäume.

Eine genaue Beschreibung des Aufbaus der verwendeten 0,0007 m³-EPK (Purge-and-trap) und der Probenahme erfolgt in Kap. 9.14.3 bzw. Kap. 9.14.1.

6.2.1 Ziele der Versuche und Versuchsdurchführung

1. In Abhängigkeit von der Temperatur (23 °C, 40 °C und 60 °C) wird für eine PUR-H – Probe (PENTA-BDE-Gehalt 2 %) die $SER_a(t)$ ermittelt.
2. Eine mit ca. 3 % OCTA-BDE flammgeschützte ABS-Platte (2a) und eine mit ca. 10 % DECA-BDE flammgeschützte PS-Platte (2b) werden auf ihr Emissionsverhalten bei 60 °C untersucht.

Die Untersuchung der Probe PUR-H/PENTA-BDE erfolgte auf unterschiedliche Weise: Beim Versuch 1a wurde die Probe gleich auf eine Temperatur von 60 °C erwärmt und die Emission in Abhängigkeit von der Laufzeit ermittelt. Der zweite Versuch (1b) wurde zunächst über 29 Tage bei Raumtemperatur (23 °C), dann über 13 Tage bei 40 °C und anschließend über 9 Tage bei 60 °C durchgeführt.

Die Parameter der Untersuchungen sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst. Die Größe der Probe wurde durch die Ausmaße des Lochs im Rundkolben stark begrenzt.

Tabelle 6.6: Parameter der Emissionsuntersuchungen in der 0,0007 m³-EPK unter Temperaturerhöhung

	1. PUR-H/PENTA-BDE (2 %)		2a. ABS/OCTA-BDE (3 %)	2b. ABS/DECA-BDE (7 %)
ermittelte PBDE-Zusammensetzung	TetraBDE-Isomere: 7,6 mg g ⁻¹ PentaBDE-Isomere: 11,1 mg g ⁻¹ HexaBDE-Isomere: 3,2 mg g ⁻¹		HexaBDE-Isomere: 7,6 mg g ⁻¹ HeptaBDE-Isomere: 9,2 mg g ⁻¹ OctaBDE-Isomere: 8,5 mg g ⁻¹	OctaBDE-Isomere: 0,1 mg g ⁻¹ NonaBDE-Isomere: 1,9 mg g ⁻¹ DecaBDE-Isomere: 66,0 mg g ⁻¹
Probenfläche	0,003 m ²		0,002 m ²	0,002 m ²
Probenoberfläche	gesägt		glatt	glatt
Temperatur	1a. 60 °C	1b. 23 °C / 40 °C / 60 °C	60 °C	
Volumenstrom	0,03 m ³ h ⁻¹			
q	10		15	15
Senke (Oberfläche der EPK)	0,03 m ²			
Quellen-Senken-Verhältnis	0,1		0,07	0,07
Probenahmemedium	PU-Schaum			
Versuchsdauer	1a. 13 Tage 1b. 52 Tage		18 Tage	15 Tage
Probenwechsel	1 bis 3 Tage			
durchschnittliches Probenahmenvolumen	0,8 m ³ Tag ⁻¹		1,0 m ³ Tag ⁻¹	0,3 m ³ Tag ⁻¹

6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.2.1 Temperaturabhängigkeit der Emissionsrate

Bei der Untersuchung der PBDE-Emission des PUR-H/PENTA-BDE (2 %), bei dem die Temperatur über den gesamten Zeitraum konstant war (Versuch 1a), konnten alle Kongenere des technischen Produktes identifiziert werden (s. Abb. 6.4): BDE47 (bis 5084 ng m⁻³), BDE99 (bis 1372 ng m⁻³), BDE100 (bis 379 ng m⁻³), BDE28 (bis 260 ng m⁻³), BDE66 (bis 161 ng m⁻³) und Spuren von BDE17, BDE85, BDE153 und BDE154. Die Konzentrationsverläufe der beiden Hauptisomere BDE47 und BDE99 sind zusätzlich in Abb. 6.5 dargestellt.

Sowohl auf den PU-Schäumen zur Durchbruchskontrolle, als auch auf den vor jeder Beladung der 0,0007 m³-EPK genommenen Blindwerten (s. Kap. 9.14.1) konnten keine PBDE nachgewiesen werden.

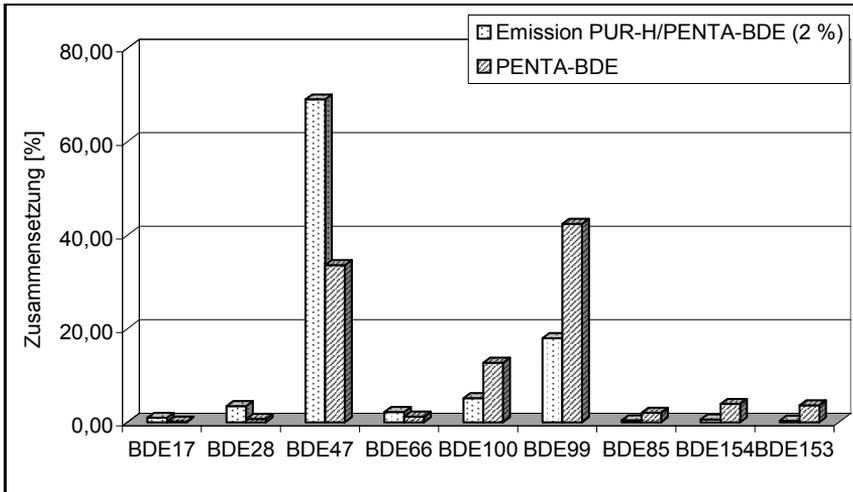


Abb. 6.4: Gegenüberstellung der Isomerenverteilung [%] des technischen PENTA-BDE mit der ermittelten Zusammensetzung [%] der Emission der Probe PUR-H/PENTA-BDE (2 %) bei der ersten Messung nach 14 Tagen

Ein Vergleich der ermittelten PBDE-Zusammensetzungen in der Luft zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Versuchen unter Standardbedingungen in der 0,023 m³-EPK (s. Abb. 6.2).

Auch hier bei den Messungen in der 0,0007 m³ EPK werden die niedrigbromierten PBDE (Tri- und TetraBDE) in höheren prozentualen Anteilen gefunden werden, als sie im technischen PENTA-BDE vorhanden sind.

Der Konzentrationsverlauf des BDE47 (s. Abb. 6.5) zeigt zunächst ein Maximum, dann ein langsames Abfallen, um sich einem quasi-stationären Zustand anzunähern, während die Konzentration des BDE99 während der gesamten Versuchsdauer relativ konstant ist.

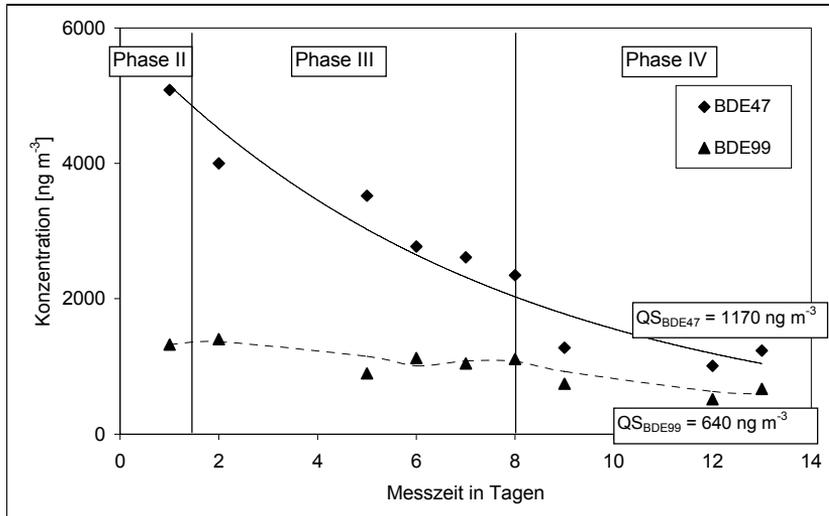


Abb. 6.5: Konzentrationsverlauf für BDE47 und BDE99 aus PUR-H/PENTA-BDE 2 % als Funktion der Messzeit bei erhöhter Temperatur (60 °C), QS: quasi-stationärer Zustand, Phasen: s. Erklärung im Text

Die Konzentration des TetraBDE-Isomers BDE47 in der EPK fällt ab, da sich die Probenoberfläche langsam abreichert. Ein Vergleich der Konzentrationsverläufe für BDE47 unter Standardbedingungen (s. Abb. 6.2) und unter Temperaturerhöhung (s. Abb. 6.5) zeigt, dass hier bereits zu Beginn der Probennahme ein Konzentrationsmaximum erreicht ist (Phase II), welches anschließend wieder abfällt (Phase III), bis sich ein quasi-stationärer Zustand einstellt (Phase IV), während die Konzentration in Abb. 6.2 zunächst auf ein Maximum ansteigt (Phase I) und anschließend wieder abfällt. Dies kann damit erklärt werden, dass unter erhöhter Temperatur eine höhere PBDE-Konzentration in der Gasphase vorliegt, da der Dampfdruck einer Substanz von der Temperatur abhängig ist (Clausius-Clapeyron-Gleichung). Zudem ist die Adsorption der PBDE an die Wände der EPK unter höherer Temperatur erschwert, die Probenahme erfolgt somit nahezu quantitativ.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Emissionsrate genau zu betrachten, wird beim Versuch 1b die Probe (PUR-H/PENTA-BDE) in der 0,0007 m³-EPK zunächst bei Raumtemperatur (23 °C) und anschließend bei 40 °C bzw. 60 °C vermessen (bei gleicher flächenspezifische Luftdurchflussrate q).

Die erhaltenen Konzentrationsprofile sind für die Hauptkomponenten BDE47 und BDE99 in Abb. 6.6 dargestellt.

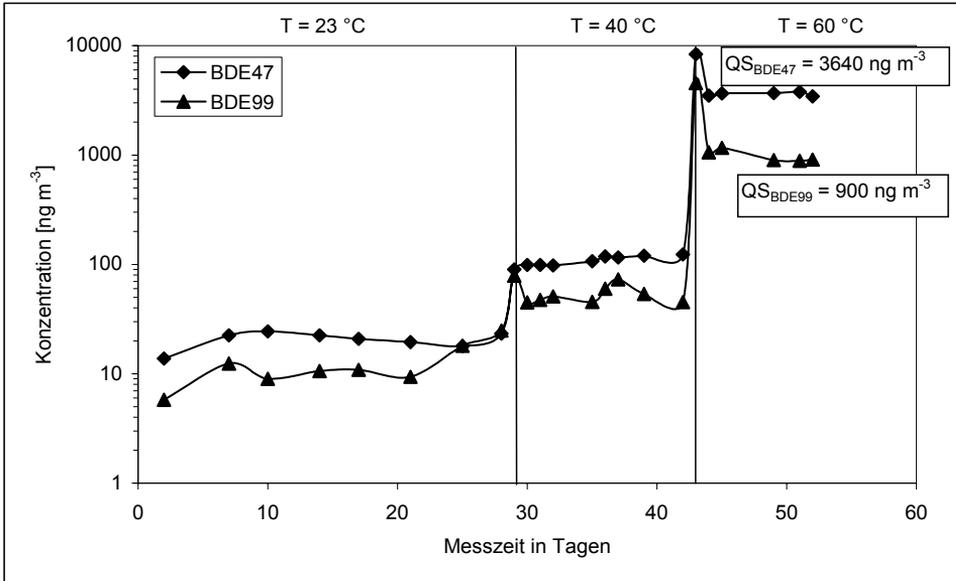


Abb. 6.6: Konzentrationsverläufe für BDE47 und BDE99 aus PUR-H/PENTA-BDE als Funktion der Messzeit bei erhöhter Temperatur (bis 28. Probenahmetag: 23 °C, 29. bis 42. Probenahmetag: 40 °C, 43. bis 52. Probenahmetag: 60 °C), QS: Konzentration am quasi-stationären Zustand

Während der Untersuchungen bei Raumtemperatur zeigte sich über den Zeitraum von 28 Tage eine konstante Emission (quasi-stationärer Zustand) von Spuren an BDE47 und BDE99 (zwischen 10 und 20 ng m⁻³). Bei 40 °C stieg die gemessene Konzentration auf 107 ng m⁻³ (BDE47) bzw. 56 ng m⁻³ (BDE99). Es konnten zudem Spuren des TriBDE-Isomers BDE28 und des PentaBDE-Isomers BDE100 nachgewiesen werden. Das Erwärmen auf 60 °C führte zu einer weiteren Erhöhung der PBDE-Konzentration in der Luft. Sowohl beim BDE47 als auch beim BDE99 zeigte sich zunächst ein Maximum (BDE47: 8370 ng m⁻³, BDE99: 4550 ng m⁻³) und dann ein Abfallen auf einen quasi-stationären Zustand (BDE47: 3640 ng m⁻³, BDE99: 900 ng m⁻³). Zudem konnten die PBDE-Isomere BDE17, BDE28, BDE66, BDE100, BDE85, BDE154 und BDE153 nachgewiesen werden.

Im Anschluss an die Versuche 1a und 1b wurden die Rundkolben mit n-Hexan/Aceton (v:v 1:1) gespült, 1 mL Toluol dazugegeben und am Rotationsverdampfer auf 1 mL eingengt. Diese Spüllösung wurde mittels GC/MS auf den Gehalt an PBDE untersucht. Es ergaben sich die in Tabelle 6.7 aufgeführten Gehalte.

Tabelle 6.7: Untersuchung der PBDE-Emission unter Temperaturerhöhung: PBDE-Gehalte der Spülfraction der Versuche mit PUR-H/PENTA-BDE

	Versuch 1a 13 Tage 60 °C	Versuch 1b 9 Tage 60 °C	Mittelwert
BDE28	57 ng	46 ng	52 ng
BDE47	438 ng	609 ng	524 ng
BDE66	63 ng	44 ng	54 ng
BDE100	128 ng	122 ng	125 ng
BDE99	971 ng	828 ng	900 ng
BDE85	69 ng	65 ng	67 ng
BDE154	36 ng	61 ng	49 ng
BDE153	101 ng	77 ng	89 ng

Ein Vergleich der PBDE-Gehalte der Spülfractionen der Versuche 1a und 1b zeigt eine gute Übereinstimmung (Abweichungen je nach Isomer zwischen 3 und 25 %). Dies deutet darauf hin, dass das System nach Abschluss der Messungen im Gleichgewicht vorlag.

6.2.2.2 Bilanzierung der gefundenen PBDE-Konzentrationen

Zur Bilanzierung des unter Kap. 6.2.2.1 ausgeführten Versuchs wird der Gehalt der PBDE-Isomere innerhalb des Probekörpers (s. Tabelle 6.6) auf die Probeneinwaage von 0,8 g berechnet und mit der Summe der PBDE, die über den gesamten Zeitraum in der Luft nachgewiesen werden konnten, und der gefundenen Menge an den Kammerwänden verglichen (s. Tabelle 6.8) zeigt sich, dass über die Versuchsdauer von 52 Tagen nur ca. 0,01 % der PBDE-Isomere aus der Probe emittiert ist.

Tabelle 6.8: Bilanzierung: PBDE Gehalte innerhalb des Probekörpers im Vergleich zur Summe der PBDE-Isomere, die über den gesamten Zeitraum innerhalb der EPK nachweisbar waren, und dem PBDE-Gehalt an den Kammerwänden (Spülfraction)

	PBDE im Probekörper (0,8 g) [mg]	∑ PBDE in der Luft [ng]	PBDE an der Kammerwand [ng]	∑ PBDE emittiert (Luft + Kammer- wand) [ng]
TetraBDE-Isomere	5,9	26	580	606
PentaBDE-Isomere	8,9	11	1090	1101
HexaBDE-Isomere	2,6	0,4	140	140
∑ PBDE-Isomere	17,4	37,4	1810	1847,4

6.2.2.3 Schlussfolgerungen der Untersuchungen unter Temperaturerhöhung

Bei Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur (23 °C) auf eine Betriebstemperatur von 60 °C steigt die Emissionsrate stark. Werden aus Emissionsprüfkammeruntersuchungen unter Standardbedingungen (s. Kap. 6.1.2.3) für PBDE Innenraumluftkonzentrationen für einen Modellraum abgeschätzt, muss bei der anschließenden toxikologischen Bewertung der Belastung der Innenraumluft immer auch die Temperatur der PBDE-Quelle berücksichtigt werden. Eine erhitzte PBDE-Quelle (z.B. innerhalb eines elektrischen Gerätes) kann zu weit höheren PBDE-Emissionen führen, als durch eine Emissionsprüfkammermessung unter Standardbedingungen zu erwarten ist. Die ermittelten PBDE-Gehalte in den Spülfractionen zeigen zudem, dass es trotz der erhöhten Temperatur (60 °C) zu einer Adsorption von PBDE auf der EPK-Oberfläche kommt. Somit ist auch im Realraum von einer Adsorption nicht nur an kalte, sondern auch an beheizte Oberflächen auszugehen. Innerhalb eines elektrischen Gerätes liegt eine Vielzahl von möglichen Oberflächen vor, welche durch Adsorption zu einer Verringerung der PBDE-Emissionsrate führen können. Zudem wird aus den Ergebnissen deutlich, dass auch unter Temperaturerhöhung nur ein sehr geringer Anteil der in der Probe vorhandenen PBDE emittiert wird.

6.2.2.4 Berechnung der Flächenspezifischen Emissionsraten

Mit Hilfe der Formeln (6.3) und (6.4) (s. Kap. 6.1.2.2) können aus den in Kap. 6.2.2.1 beschriebenen Konzentrationen der quasi-stationären Zustände für BDE47 und BDE99 die Flächenspezifischen Emissionsraten $SER_a(t)$ berechnet werden (Versuch 1a: s. Tabelle 6.9, Versuch 1b: s. Abb. 6.7).

Tabelle 6.9: Berechnung der Flächenspezifischen Emissionsrate $SER_a(t)$ für die Untersuchung von PUR-H/PENTA-BDE (2 %) bei 60 °C (Versuch 1a)

	BDE47	BDE99
A [m ²]	0,003	
V [m ³ h ⁻¹]	0,03	
q [m ³ m ⁻² h ⁻¹]	10,0	
c [ng m ⁻³]	1170	640
$SER_a(t)$ [ng m ⁻² h ⁻¹]	11700	6400

A: Probenfläche; V: Volumenstrom; q: Flächenspezifische Luftdurchflussrate; c: Konzentration am quasi-stationären Zustand

Es ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit zwischen $SER_a(t)$ und der Temperatur, wie auch nach Umformung der Clausius-Clapeyron-Gleichung (Formel (6.6)) zu erwarten ist.

$$p = p_1 \cdot e^{\frac{\Delta H_v \cdot (T - T_1)}{R \cdot T \cdot T_1}} \quad (6.6)$$

mit

p_1 = Dampfdruck bei Temperatur T_1 [Pa]

p = Dampfdruck bei Temperatur T [Pa]

R = universelle Gaskonstante ($= 8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

ΔH_v = molare Verdampfungswärme (bei T_1) [J mol^{-1}]

T und T_1 = absolute Temperatur [K]

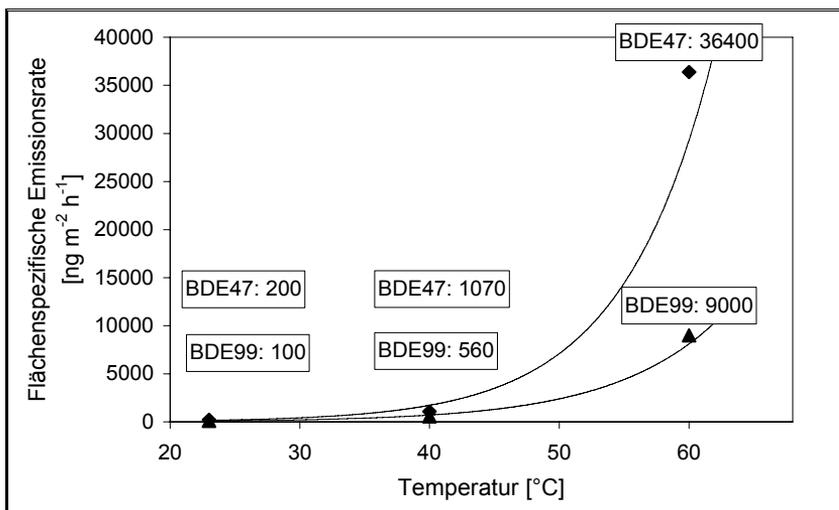


Abb. 6.7: Flächenspezifische Emissionsrate $SER_a(t)$ [$\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$] in Abhängigkeit von der Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] für PUR-H/PENTA-BDE (Versuch 1b)

6.2.2.5 Emission höherbromierter PBDE (ab HexaBDE-Isomere) bei 60 °C

Bei den Untersuchungen der ABS-Platte (Versuch 2a) flammgeschützt mit 3 % OCTA-BDE (s. Tabelle 6.1) und der PS-Platte (Versuch 2b) flammgeschützt mit 7 % DECA-BDE (s. Tabelle 6.1) konnten während der gesamten Versuchsdauer von 18 bzw. 15 Tagen keine Emission nachgewiesen werden.

Der Rundkolben wurde im Anschluss an die Emissionsmessung mit n-Hexan/Aceton (v:v 1:1) gespült und diese Spülfraktion mittels GC/MS untersucht. Aus den ermittel-

ten PBDE Gehalten an der Kammerwand kann analog Kap. 6.1.2.2 Formel (6.3) die $SER_a(t)$ abgeschätzt werden (Tabelle 6.10). Wird der PBDE-Gehalt innerhalb der eingesetzten Probe (2 g) berücksichtigt, kann gezeigt werden, dass nur maximal 0,002 % der höherbromierten PBDE im Versuchszeitraum aus der Probe emittieren und an den EPK-Wänden gefunden werden.

Tabelle 6.10: Berechnung der Flächenspezifischen Emissionsrate $SER_a(t)$ für die Untersuchung von ABS/OCTA-BDE (Versuch 2a), Versuchsdauer (t) = 18 Tage = 432 h, Probenfläche: 0,002 m²

	HexaBDE-Isomere		HeptaBDE-Isomer	OctaBDE-Isomere		
	BDE153	BDE154	BDE183	BDE197	BDE203	BDE196
PBDE-Gehalt in Spülfraktion [ng]	77	12	347	155	38	55
$SER_a(t)$ [ng m ⁻² h ⁻¹]	89	14	402	179	44	64
PBDE-Gehalt in der Probe (2 g) [mg]	15		18	17		
PBDE emittiert [%]	0,0006		0,0019	0,0015		

In der Spülfraktion des Versuchs 2b (PS/DECA-BDE) konnten nur Spuren des BDE209 identifiziert werden.

Somit zeigt sich, dass auch unter Temperaturerhöhung unter den gegebenen Bedingungen keine Emission von PBDE-Isomeren mit mehr als sechs Bromatomen in der Luft messbar ist. Die höherbromierten PBDE werden in den Spülfraktionen gefunden, dies könnte auf eine geringe Emission dieser Verbindungen schließen lassen.

Eine Gegenüberstellung der Zusammensetzung der PBDE, die in der Spülfraktion in Versuch 2a (s. Tabelle 6.10) gefunden wurden, mit der Zusammensetzung des technischen OCTA-BDE (s. Abb. 6.8) zeigt, dass die geringen Befunde in der Spülfraktionen des Versuchs 2a wahrscheinlich auch auf Materialabrieb zurückzuführen sind. Anderenfalls müsste der Anteil der niedrigerbromierten PBDE in der Spülfraktion höher sein, als im technischen Produkt (s. 6.1.2.1).

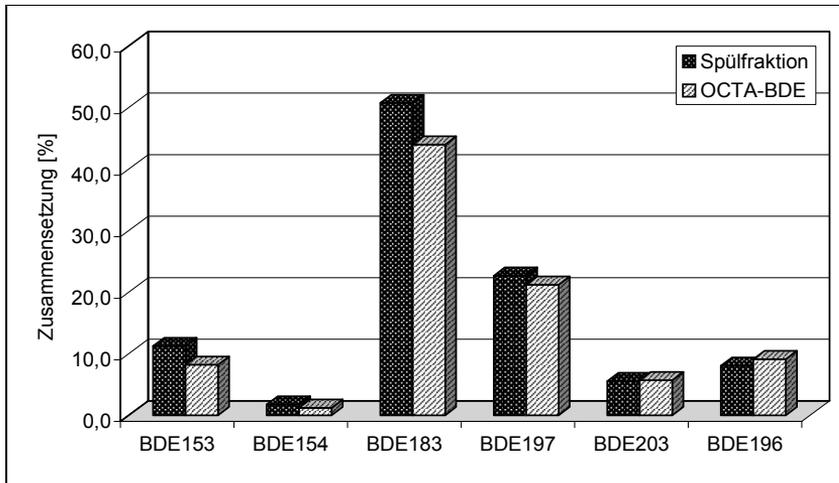


Abb. 6.8: Gegenüberstellung der Zusammensetzung [%] der gefundenen PBDE-Gehalte an den EPK-Oberflächen und der Zusammensetzung [%] des technischen Produktes OCTA-BDE

6.3 Einfluss von Tageslicht auf die Emission und die Zusammensetzung von PBDE in Polymeren

Flammgeschützte Kunststoffe werden unter anderem im Innenraum z.B. in Computern oder Bürostühlen eingesetzt. Diese Gegenstände werden durch Licht aus unterschiedlichen Quellen (Tageslicht, das durch die Fenster einfällt, oder künstliches Licht aus Leuchtstofflampen) bestrahlt. Die Bestrahlung mit kurzwelliger UV-Strahlung ($\lambda < 400 \text{ nm}$) ist gemäß PALM 2004 für photochemische Reaktionen von großen Molekülen am Wichtigsten. Zur Messung der Emission unter Einfluss von UV-Licht wurde eine spezielle UV-Emissionsprüfkammer ($0,009 \text{ m}^3$ -EPK) entwickelt. Die ausführliche Beschreibung und die Prüfparameter finden sich in Kap. 9.14.4.

Der Einfluss des Lichtes auf das Flammschutzmittel im Polymer hängt nicht nur von der Wellenlänge der Strahlung sondern auch von deren Intensität ab. Die Intensität wird als Bestrahlungsstärke angegeben. Die Bestrahlungsstärke E ist definiert als die Strahlungsleistung bzw. der Strahlungsfluss bezogen auf die Fläche [mW m^{-2}].

Zur Auswahl des für die Untersuchungen benötigten Spektrums und der Bestrahlungsstärke wurden einige Untersuchungen mit dem Spektralradiometer MSS 2040 (Fa. MSS Elektronik GmbH) durchgeführt.

6.3.1 Simulation der Beleuchtung (UV-Anteil) eines Büroraums

Um das Spektrum von Tageslicht, gefiltert durch Fensterglas abschätzen zu können und die realistische Bestrahlungsstärke in einem Büroraum zu ermitteln, wurden Anfang Mai 2004 bei bewölktem Himmel verschiedene Vergleichsmessungen (mit und ohne Innenraumbeleuchtung) in einem Büroraum (Berlin, Beleuchtung: Leuchtstofflampen) durchgeführt. Das Spektralradiometer wurde in einem Abstand von ca. 5 m zum Fenster aufgestellt. Es ergibt sich die in Abb. 6.9 dargestellte spektrale Verteilung und die in Tabelle 6.11 zusammengefassten Bestrahlungsstärken.

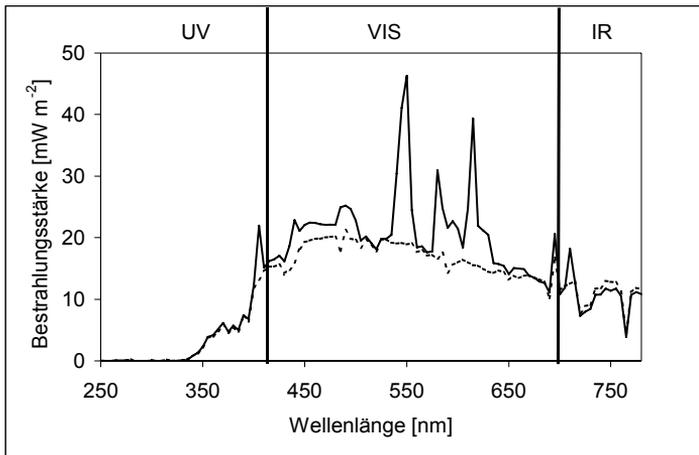


Abb. 6.9: Vergleichsmessungen zur Bestrahlung in einem Büroraum
 ---- Messung bei ausgeschalteter Innenraumbeleuchtung
 — Messung bei angeschalteter Innenraumbeleuchtung

Das Zuschalten der Innenraumbeleuchtung führt im sichtbaren Bereich (VIS) des Lichtes ($\lambda > 400 \text{ nm}$) insbesondere bei den Wellenlängen 550 nm, 580 nm und 615 nm zu Veränderungen des Spektrums (s. Abb. 6.9). Im UV-Bereich ($\lambda < 400 \text{ nm}$) unterscheiden sich die Spektren nicht signifikant voneinander. Die Innenraumbeleuchtung führt im sichtbaren Bereich des Lichtes ($> 400 \text{ nm}$) zu einem Anstieg der Bestrahlungsstärke um 20 % (s. Tabelle 6.11).

Tabelle 6.11: Tageslicht in einem Büroraum bei an- und ausgeschalteter Innenraumbeleuchtung (Leuchtstoffröhren): Bestrahlungsstärke [mW m^{-2}] in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ [nm]

Wellenlänge [nm]	Bestrahlungsstärke [mW m^{-2}] bei	
	ausgeschalteter	angeschalteter
	Innenraumbeleuchtung	
< 300	-1 (0 %)	1 (0 %)
301 bis 320	0 (0 %)	0 (0 %)
321 bis 340	5 (0,1 %)	5 (0,1 %)
341 bis 360	56 (0,9 %)	58 (0,8 %)
361 bis 380	104 (1,7 %)	109 (1,5 %)
381 bis 400	151 (2,4 %)	157 (2,1 %)
>400	5858 (95 %)	7044 (96 %)
Σ	6174	7373
UV-Anteil (300 – 400 nm)	316	329

Im UV-Bereich (300 bis 400 nm) wird die Bestrahlungsstärke des Tageslichts durch die Beleuchtung um nur ca. 4 % gesteigert. Daraus folgt, dass das Spektrum im UV-Bereich nur sehr gering von der elektrischen Beleuchtung beeinflusst wird und diese daher vernachlässigt werden kann. In der Literatur (ISO/FDIS 4892-3, ASTM G 154-00a) werden Vorgaben für Spektren von Lichtquellen zur Simulation des UV-Anteils von Tageslicht hinter Fensterglas gemacht. Diese sind in Tabelle 6.12 der im Versuch verwendeten UV-Lampe TL-D 15W/05 (Fa. Philips) gegenübergestellt.

Tabelle 6.12: Literaturdaten für das UV-Spektrum (300 bis 400 nm) von Tageslicht gefiltert durch Fensterglas im Vergleich zur TL-D 15W/05

Wellenlänge [nm]	CIE 85 Tab. 4 + Fens- terglas nach ISO 4892- 3	ASTM G 154 – 00a	TL-D 15W/05 gefiltert durch Borofloat®-Glas
$300 \leq \lambda \leq 320$	$\leq 1 \%$	0,1 – 1,5 %	0,2 %
$320 \leq \lambda \leq 360$	33,1 %	32,6 – 38,3 %	23,4 %
$360 \leq \lambda \leq 400$	66,0 %	60,5 – 67,0 %	76,4 %

Im Vergleich mit den Literaturangaben und auch mit der durchgeführten Vergleichsmessung im Büroraum (s. Abb. 6.10) zeigt die im Versuchsaufbau verwendete UV-Lampe TL-D 15W/05 (s. Kap. 9.14.4) eine akzeptable Anpassung an das Tageslichtspektrum hinter Fenster glas.

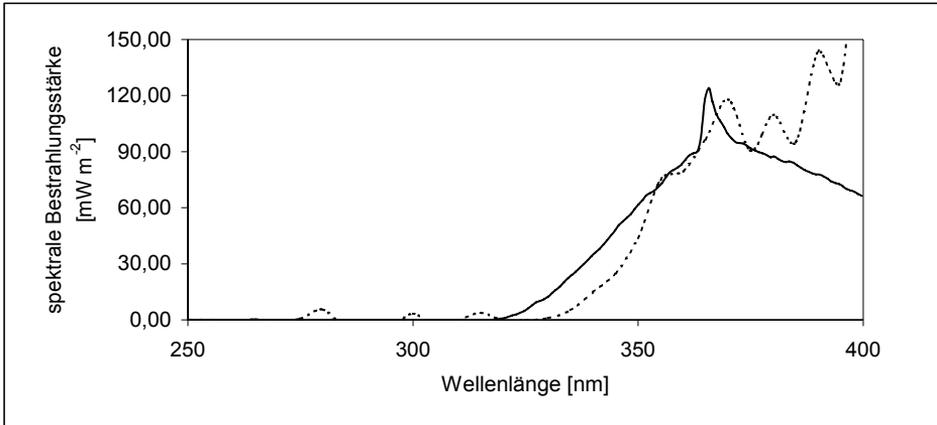


Abb. 6.10: Vergleich des UV-Spektrums einer TL-D 15W/05 mit dem gemessenen Vergleichsspektrum UV-Lampe (durch Borofloat®-Glas gefiltert) Vergleichsspektrum des Tageslichts (Bürraum) mit Faktor 20 multipliziert

Die Bestrahlungsstärke der UV-Lampe im Versuchsaufbau ist von unterschiedlichen Faktoren, wie der Leistung der Lampe, dem Abstand zwischen Lampe und Probe und dem Umfeld (z.B. Reflexion durch Abschirmung des Versuchsaufbaus mittels Aluminiumfolie) abhängig. Durch die Verwendung von zwei UV-Leuchtstoffröhren kann die UV-Bestrahlungsstärke zusätzlich erhöht werden (2440 mW/m^2 bei einer UV-Lampe, 6540 mW/m^2 bei Zuschalten einer zweiten Lampe), dies führt zu einer verstärkten Bestrahlung und somit zu schnelleren Veränderungen in der Probe. Bei gegebenen Bedingungen (Leistung: 15 W, Abstand $\sim 35 \text{ cm}$) führt die Abschirmung durch Aluminiumfolie zu einer Verdopplung der Bestrahlungsstärke im UV-Bereich (1230 mW/m^2 ohne Alufolie; 2440 mW/m^2 mit Alufolie). Die Probe soll zudem an allen Stellen gleich stark bestrahlt werden, daher wurden Vergleichsmessungen innerhalb der UV-Emissionsprüfkammer durchgeführt. Repräsentativ wurde die Bestrahlungsstärke an fünf Positionen (mittig und an vier Seiten) innerhalb des Zylinders vermessen. Die Abweichungen zwischen diesen Punkten liegen bei 2 % ($320 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$). Zusammenfassend zeigt ein Vergleich zwischen den UV-Bestrahlungsstärken aus der Vergleichsmessung in einem Büroraum bei bewölktem Himmel (ca. 320 mW m^{-2} , s. Tabelle 6.11) mit denen mit der beiden TL-D 15W/05 erzeugten (ca. 6540 mW m^{-2}), dass die Lichtquelle im Versuch eine ca. 20 mal erhöhte Bestrahlungsstärke bei vergleichbarer spektraler Verteilung aufweist.

6.3.2 Emissionsmessungen unter Einfluss von UV-Licht

6.3.2.1 Ziele der Versuche und Versuchsdurchführung

1. Eine HIPS-Platte, flammgeschützt mit 7 % DECA-BDE (s. Tabelle 6.1), wird unter Bestrahlung mit UV-Licht auf ihre Emissionseigenschaften untersucht.
2. Untersuchung der Emission von PENTA-BDE und Auswirkungen der Bestrahlung mit UV-Licht auf die Emissionsrate, die Art der emittierten PBDE-Isomere und die Zusammensetzung des FSM im Polymer: Eine ABS-Platte, flammgeschützt mit ca. 1 % PENTA-BDE, wird zunächst 56 Tage ohne UV-Bestrahlung auf ihre Emission untersucht. Anschließend wird die UV-Lampe eingeschaltet und die Emission über weitere 83 Tage bestimmt.

Die Parameter der Untersuchungen sind in Tabelle 6.13 zusammengefasst.

Tabelle 6.13: Parameter der Emissionsuntersuchungen 0,009 m³-EPK mit UV-Lichtbestrahlung

	HIPS/DECA-BDE (7 %)	ABS/PENTA-BDE (1 %)
ermittelte PBDE-Zusammensetzung	OctaBDE-Isomere: 0,1 mg g ⁻¹ NonaBDE-Isomere: 1,9 mg g ⁻¹ DecaBDE-Isomere: 66,0 mg g ⁻¹	TetraBDE-Isomere: 3,0 mg g ⁻¹ PentaBDE-Isomere: 4,5 mg g ⁻¹ HexaBDE-Isomere 1,1 mg g ⁻¹
Probenfläche A	0,031 m ²	
Probenoberfläche	glatt	
Volumenstrom V°	0,115 m ³ h ⁻¹	
Flächenspezifische Luftdurchflussrate q	3,7	
Quellen-Senken-Verhältnis	0,15	
Versuchsdauer	196 Tage	56 Tage ohne UV-Licht dann 84 Tage mit UV-Licht
Wechsel der Probenahmerohre	14-täglich	
Probenahmeverluststrom	2,5 m ³ Tag ⁻¹	
Probenahmeverlustvolumen	35 m ³	

6.3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Sowohl auf den PU-Schäumen zur Durchbruchskontrolle, als auch auf den vor jeder Beladung genommenen Blindwerten (s. Kap. 9.14.1) konnten keine PBDE nachgewiesen werden.

Bei der Messung von HIPS/DECA-BDE konnte über die gesamte Versuchsdauer von 196 Tagen keine Emission von PBDE nachgewiesen werden (Senkeneffekte wurden hierbei nicht überprüft).

Die Messung der Emission der Probe ABS/PENTA-BDE erfolgte zunächst (56 Tage) ohne UV-Licht Bestrahlung. Während dieser Zeit konnten BDE28, BDE47, BDE100 und BDE99, sowie Spuren von BDE17, BDE85, BDE154 und BDE153 nachgewiesen werden. Die drei Hauptemittenten BDE28, BDE47 und BDE99 zeigen über die unbeleuchtete Messdauer einen ähnlichen Konzentrationsverlauf (s. Abb. 6.11).

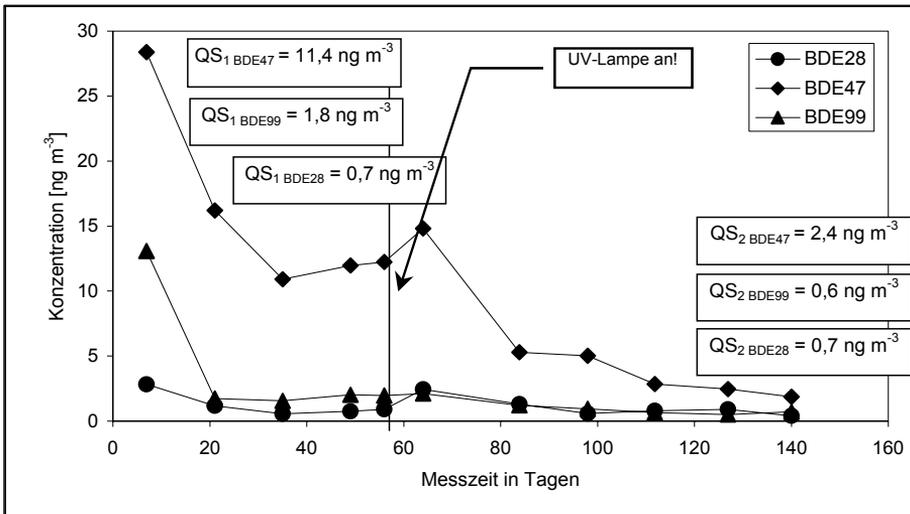


Abb. 6.11: Konzentrationsprofil für BDE28, BDE47 und BDE99 aus ABS/PENTA-BDE als Funktion der Messzeit, QS : quasi-stationärer Zustand

Die Konzentration dieser Isomere fällt zunächst ab, anschließend pendelt sich ein quasi-stationärer Zustand (QS₁) ein.

Nach dem Einschalten der UV-Lampe (dies hat keine Auswirkungen auf die Temperatur innerhalb der EPK) steigt die BDE28 und BDE47-Konzentration in der Emissionsprüfkammer leicht an (BDE28: 2,5 ng m⁻³, BDE47: 14,8 ng m⁻³). Anschließend fällt sie ab und nähert sie sich wieder einem quasi-stationärer Zustand an (QS₂). Die

BDE99-Konzentration fällt ohne Anstieg leicht ab, bis zu einem quasi-stationären Zustand von $0,6 \text{ ng m}^{-3}$, zudem bildet sich durch die UV-Bestrahlung eine neues TetraBDE-Isomer, das leider nicht näher identifiziert werden konnte.

Ein Vergleich der prozentualen Zusammensetzung (s. Abb. 6.12) der emittierten PBDE zeigt, wie auch schon in Kap. 6.2.2.1 beschrieben, dass die höherbromierten PBDE im technischen Produkt in höheren Anteilen vorhanden sind, als in der Emissionsprüfkammerluft.

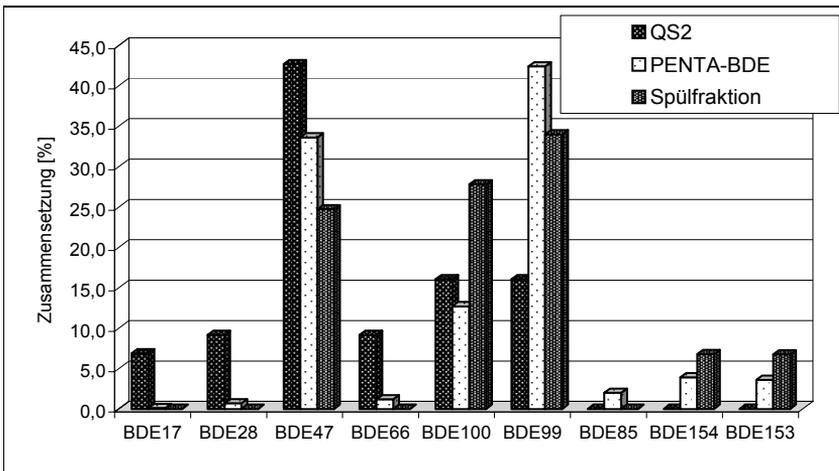


Abb. 6.12: Vergleich der Zusammensetzung [%] des technischen PENTA-BDE mit der Verteilung der emittierten PBDE nach dem Einschalten der UV-Lampe (quasi-stationärer Zustand QS 2) und der Zusammensetzung der Spülfraction

Eine Gegenüberstellung der ermittelten Konzentrationen an den quasi-stationären Zuständen QS_1 und QS_2 zeigt, dass sich durch die UV-Strahlung die Konzentration des BDE47 verringert (s. Abb. 6.11). Der quasi-stationäre Zustand QS_2 BDE47 ($2,4 \text{ ng m}^{-3}$) liegt ca. 80 % unter dem quasi-stationären Zustand QS_1 BDE47 ($11,4 \text{ ng m}^{-3}$). Dies lässt darauf vermuten, dass BDE47 abgebaut wurde, jedoch konnte dieser Abbau nicht durch den Anstieg von BDE28 und BDE17 oder der Bildung von anderen TriBDE-Isomeren belegt werden. Jedoch werden in der Methode keine niedriger bromierten PBDE erfasst, so dass ein Abbau zu Mono- bzw. Di-BDE Isomeren oder Diphenylether denkbar ist. Die Möglichkeiten, die sich aus einer Bromabspaltung vom BDE47 ergeben, sind in Abb. 6.13 dargestellt und wurden auch

von PALM 2004 für BDE47 (gelöst in THF) beschrieben. Zudem können sich, wie auch bei ERIKSSON 2001 beschrieben, bromierte Furane bilden.

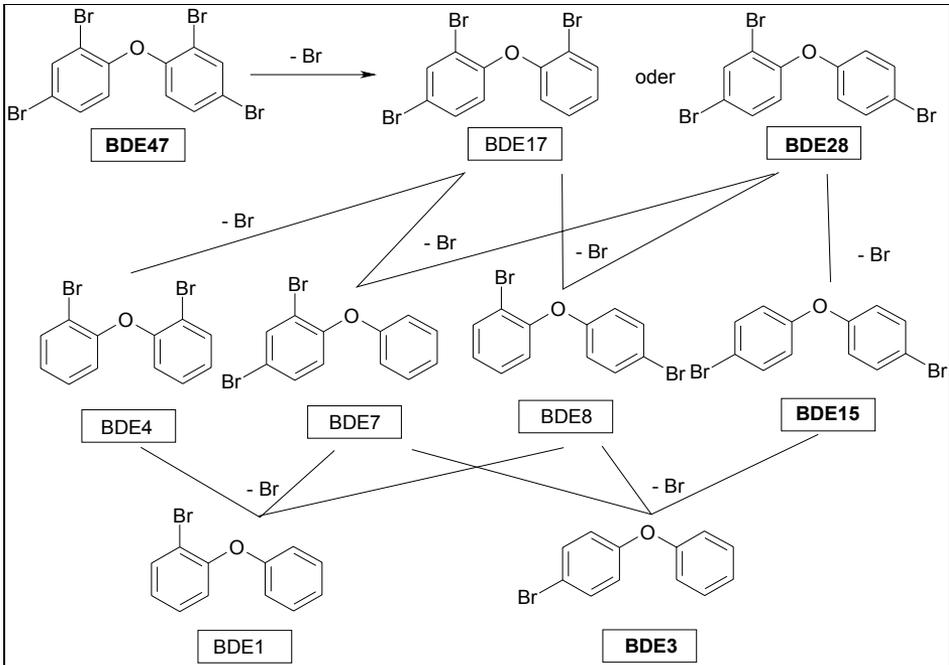


Abb. 6.13: Mögliche Abbauprodukte von BDE47 durch Bromabspaltung, **fett**: postulierter Abbauweg von BDE47 in THF unter UV-Licht nach PALM 2004

Der leichte Abfall der Konzentration des PentaBDE-Isomers BDE99 ist auf eine Abreicherung der Probe über den Gesamtversuchszeitraum oder auf die Messwertstreuung zurückzuführen. Zudem liegen die gefundenen Konzentrationen nahe an der Bestimmungsgrenze von $1,3 \text{ ng m}^{-3}$ (s. Kap. 4.6).

Das TriBDE-Isomer BDE28 liegt vor und nach dem Einschalten der UV-Lampe in ähnlicher Konzentration vor ($0,7 \text{ ng m}^{-3}$). Das Einschalten des UV-Lichts führt nur zu einer kurzfristigen Änderung der Konzentration innerhalb der EPK, welche auf einen Messfehler oder eine mögliche Debromierung von höherbromierten PBDE-Isomeren zurückzuführen ist.

6.3.3 Materialveränderungen unter Einfluss von UV-Licht

Die in Kap. 6.3.2 beschriebenen Proben wurden nach Abschluss der Emissionsmessungen auf ihre PBDE-Gehalte und PBDE-Isomeren Zusammensetzung untersucht.

Dazu wurde mit Hilfe eines Messers die oberste Schicht der Platte abgekratzt und analog des in Kap. 5.6 beschriebenen Verfahrens analysiert.

Zum Vergleich wurde von der nicht belichteten Unterseite der Platte ebenfalls die oberste Schicht untersucht, um produktionsbedingte Unterschiede zwischen der PBDE-Zusammensetzung des Polymergranulats und der PBDE-Zusammensetzung der Platte zu berücksichtigen.

6.3.3.1 HIPS/DECA-BDE

Die Probe HIPS/DECA-BDE wurde über einen Zeitraum von 196 Tagen mit UV-Licht (Spezifikation s. Kap. 6.3.1) bestrahlt. Es zeigte sich eine sichtbare Alterung der Platte, die sich in einer Vergilbung (Gelbfärbung) darstellt. Nach ZWEIFEL 2001 beruht diese Verfärbung auf der durch die UV-Strahlung ausgelösten Photooxidation des Polystyrols. Die Photooxidation verläuft über eine radikalische Reaktion, bei der aus dem Polymer unter Sauerstoffeinfluss Hydroperoxide entstehen. Die Zersetzungsprodukte sind Alkohole, Ketone und Wasser. Zudem werden in geringer Konzentration auch konjugierte Polyene gebildet, welche als chromophore Gruppen für die Gelbfärbung des Polymers verantwortlich sind (Reaktionsmechanismus beispielhaft

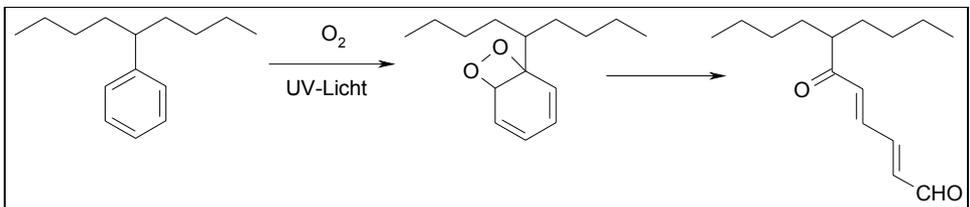


Abb. 6.14: Reaktionsmechanismus der Photooxidation von Polystyrol (Vergilbung)

Die Untersuchung der belichteten Seite der Platte wies auf eine im Vergleich zur unbelichteten Seite Veränderung der Zusammensetzung der PBDE-Isomere hin. Der Vergleich der Ergebnisse für das Granulat und die nicht belichtete Seite der Platte (s. Abb. 6.15) zeigt, bedingt durch das Pressen der Platte eine leichte Verschiebung in Richtung der niedrigerbromierten PBDE (OctaBDE- und NonaBDE-Isomere).

Obwohl DECA-BDE als thermisch sehr stabil beschrieben wird (s. Kap. 2.1.5.3), könnte die Erwärmung beim Pressen (s. Kap. 9.5) auf 200 °C zu einer leichten Debromierung des DecaBDE-Isomers führen. Zudem ist die Homogenität des Granulats nicht gewährleistet, so dass auch nach dem Pressen nicht von einer vollständig homogenen Platte ausgegangen werden kann. Durch die Belichtung der Platte werden niedrigerbromierte PBDE in der Platte gebildet. Es konnten neben BDE196, BDE197 und BDE203 zwei zusätzliche OctaBDE-Isomere nachgewiesen werden, welche jedoch nicht identifizierbar waren. PBDE mit weniger als acht Bromatomen konnten nicht nachgewiesen werden.

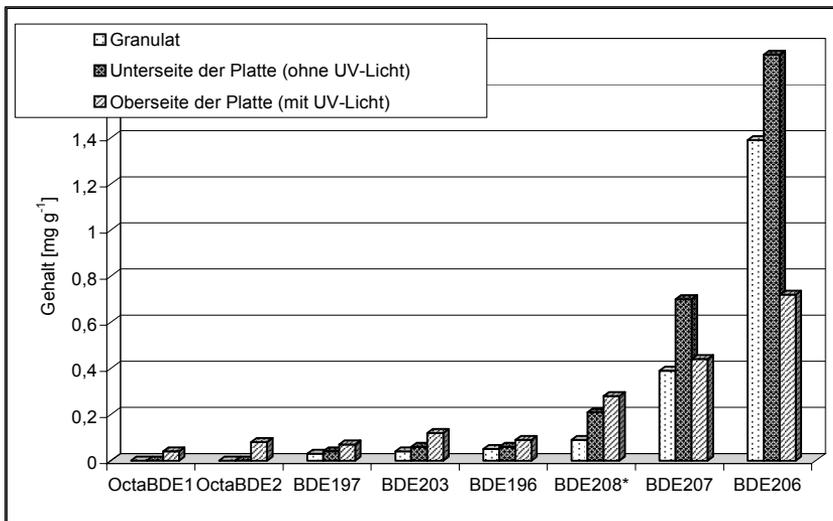


Abb. 6.15: Vergleich der Zusammensetzung (Nona- und OctaBDE-Isomere) des verwendeten mit DECA-BDE flammgeschützten HIPS-Granulats, der Unterseite der HIPS-Platte (die keiner UV-Strahlung ausgesetzt war) und der Oberseite der HIPS-Platte (die 196 Tage der UV-Strahlung ausgesetzt war)

Bei der Gegenüberstellung der gefundenen PBDE-Konzentrationen in der Platte auf der unbelichteten und belichteten Seite muss die Inhomogenität der Platte berücksichtigt werden, daher kann kein direkter Vergleich der Absolutwerte erfolgen. Es lässt sich jedoch zusammenfassen, dass sich die Summe der OctaBDE-Isomere in der Platte durch die UV-Bestrahlung nach 196 Tagen verdoppelt, während sich die Summe der NonaBDE-Isomere und der Gehalt an BDE209 halbiert. Der Abbau an BDE209 spiegelt sich jedoch nicht vollständig in den Gehalten an Octa- und NonaBDE-Isomeren wieder.

Es konnte somit nachgewiesen werden, dass das DecaBDE-Isomer durch die Bestrahlung mit UV-Licht unter den gegebenen Bedingungen (UV-Anteil des Tageslichtes gefiltert durch Fensterglas) zu niedrigerbromierten PBDE (bis zu den OctaBDE-Isomeren) abgebaut wird. Dieser Effekt findet jedoch nur sehr langsam statt: Die Messzeit von 196 Tagen (4704 Stunden) beträgt unter Berücksichtigung der Bestrahlungsintensität (s. Kap. 6.3.1), die in etwa dem 20fachen einer normalen Beleuchtung an einem bedeckten Tag entspricht, bei einer durchschnittlichen Bestrahlung von 8 Stunden pro Tag einer „realen“ Belastung von 32 Jahren (s. Formel (6.7)).

$$\begin{aligned} \text{reale Belastung} &= \frac{\text{Messzeit[Stunden]} \cdot 20}{8 \text{ Stunden} \cdot \text{Tag}^{-1} \cdot 365 \text{ Tage} \cdot \text{Jahr}^{-1}} \\ &= \frac{4704 \cdot 20}{8 \cdot 365} \text{ Jahre} = 32 \text{ Jahre} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Mögliche photochemische Abbauewege in organischen Lösungsmitteln von BDE209 werden in der Literatur vielfach beschrieben (z.B. BEZARES-CRUZ 2004, DA ROSA 2003, ERIKSSON 2001, SELLSTRÖM 1998, s. Abb. 6.16).

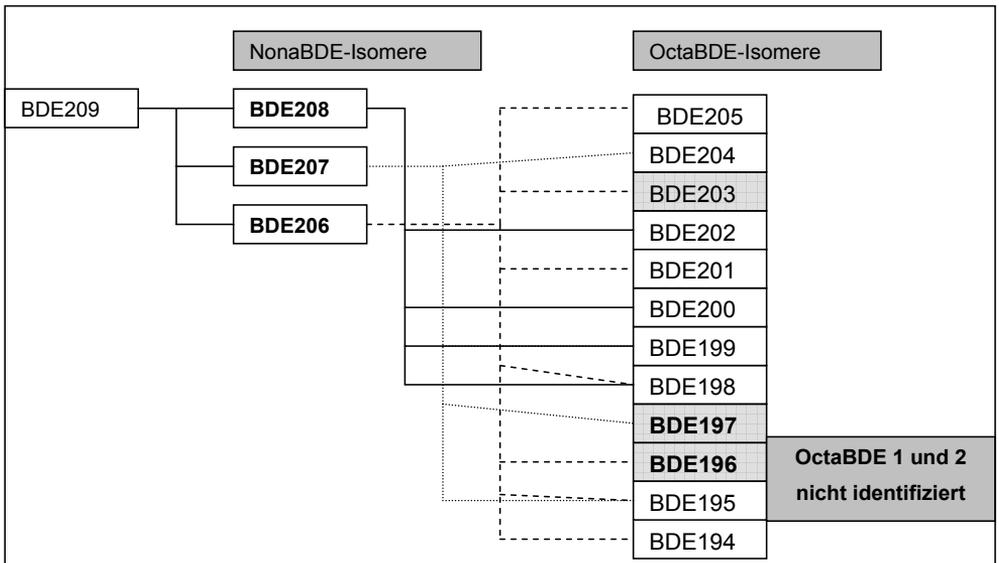


Abb. 6.16: Mögliche Abbauewege des DecaBDE-Isomers BDE209 bis zu den OctaBDE-Isomeren; grau: PBDE-Isomere in HIPS-Platte nach UV-Bestrahlung; **fett**: durch Photoabbau von DECA-BDE bestimmte PBDE-Isomere nach BEZARES-CRUZ 2004 (gelöst in Hexan) und SÖDERSTRÖM 2004 (verschiedene Matrices: Toluol, Kieselgel, Sand, Sediment, Erde), zusätzlich wurden je vier unbekannte OctaBDE-Isomere gefunden

Bei diesen Untersuchungen wird von einem vollständiger Abbau des BDE209 bis zu den Tri- und TetraBDE-Isomeren berichtet.

Der Verlust an DecaBDE, der nicht nur durch die Debromierung zu NonaBDE- und OctaBDE-Isomeren erklärbar ist, kann unterschiedliche Ursachen haben: Zum einen eine mögliche Probeninhomogenität, des weiteren geringfügige Verluste durch Emission. Jedoch konnte diese mit Hilfe der PU-Schaumprobenahme nicht bestätigt werden konnte. (Die Adsorption von DecaBDE auf der Kammerwand wurde nicht geprüft.) Zudem kann es während des Versuchs zu einer irreversiblen Bindung des FSM an das Polymer kommen (s. Kap. 6.3.3.3). Dies wurde ebenfalls bei schwerflüchtigen Bioziden, wie Tebuconazol) während einer längeren Lagerzeit (allerdings ohne Einfluss von UV-Licht) festgestellt (JANN 1999).

Bei ERIKSSON 2001 wurde bei einer Lösung von DECA-BDE in einem Methanol-Wasser-Gemisch (80:20) ebenfalls eine Abnahme der Konzentration des DecaBDE-Isomers beobachtet, welche nicht vollständig durch die Entstehung von niedriger bromierten BDE erklärt werden konnte. Neben einer vollständigen Debromierung können jedoch in diesem Fall auch eine Adsorption auf den Gefäßwänden aufgrund der schlechten Löslichkeit von DECA-BDE in einem Methanol/Wasser-Gemisch eine scheinbare Abnahme des DecaBDE-Isomers bewirken.

Die in Kap. 6.3.3.1 untersuchte HIPS-Platte setzte sich aus dem Polymer, dem Flammschutzmittel DECA-BDE, den Synergisten Antimontrioxid und einem grauen Farbstoff zusammen. Bei der Betrachtung der Debromierung in der HIPS-Platte muss berücksichtigt werden, dass der beobachtete Effekt durch den Zusatz eines UV-Stabilisators vermindert werden könnte.

6.3.3.2 ABS/PENTA-BDE

Die Probe ABS/PENTA-BDE wurde über einen Zeitraum von 83 Tagen mit UV-Licht (Spezifikation s. Kap. 6.3.1) bestrahlt. Es zeigte sich ebenfalls eine Vergilbung der Platte, die auf dem unter Kap. 6.3.3.1 beschriebenen Reaktionsweg der in ABS vorhandenen Styrolgruppen beruht. Eine leichte Gelbfärbung ist auch auf der Rückseite der Platte zu beobachten. Aus diesem Grund wird eine Polymerprobe von der belichteten Seite der Platte untersucht und mit Untersuchungen des ursprünglichen Polymergranulats verglichen. Ein Vergleich der Daten zeigt (s. Abb. 6.17), dass sich die Isomerenzusammensetzung innerhalb der beiden Proben nicht signifikant unter-

scheidet. Es konnten im Gegensatz zur Bestrahlung von DECA-BDE (s. Kap. 6.3.3.1) keine neuen Isomere identifiziert werden.

Auffällig ist, dass sich die Summe der quantifizierten PBDE durch die Bestrahlung in etwa halbiert hat.

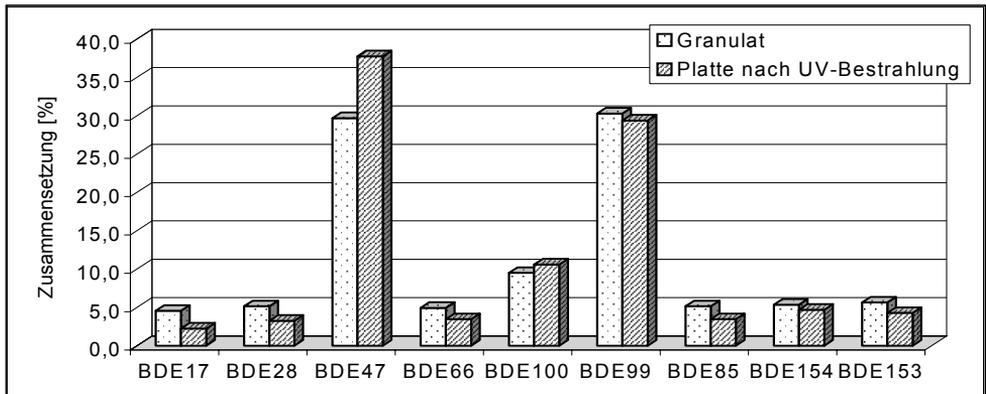


Abb. 6.17: Vergleich der PBDE-Zusammensetzung des mit PENTA-BDE flammgeschützten ABS-Granulates und der ABS-Platte nach einer UV-Bestrahlung über 84 Tage

Dieser Effekt konnte auch bei der Bestrahlung von DECA-BDE in HIPS beobachtet werden. Dies könnte auf eine geringe Abreicherung der Oberfläche durch Emission der PBDE oder auf eine mögliche irreversible Bindung des FSM an das Polymer (s. Kap. 6.3.3.3) zurückgeführt werden.

6.3.3.3 Irreversible Einbindung von PBDE in die Polymermatrix

Die unter UV-Licht untersuchten Proben sind ABS flammgeschützt mit DECA-BDE und HIPS flammgeschützt mit PENTA-BDE. Bei der Betrachtung der Abbauege der PBDE unter UV-Licht-Einfluss müssen die möglichen Reaktionen mit der Polymermatrix berücksichtigt werden. ABS ist ein Terpolymer, das aus den drei Grundpolymeren Acrylnitril, Butadien und Styrol zusammengesetzt ist. Die Mengenverhältnisse variieren von 15 – 35 % Acrylnitril, 5 – 30 % Butadien und 40 - 60 % Styrol (RÖMPP 2005). Schlagzähes PS (HIPS) erhält man durch Pfropf-Copolymere von Polystyrol mit 5 - 15 % Butadienkomponenten. Die Steifigkeit und Festigkeit dieser Produkte sind reduziert, die Schlagzähigkeit und die Spannungsrisssbeständigkeit sind erhöht, zudem sind die Produkte weniger UV-beständig als die reinen Polystyrol-

Polymeren (OBERBACH 2004). Somit liegen in beiden Fällen Polymere vor, die sowohl eine Styrol- als auch eine Dien-Struktur aufweisen (s. Abb. 6.18).

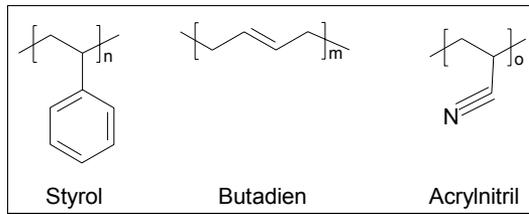


Abb. 6.18: ABS: Allgemeine Struktur des Terpolymers

UV-Strahlung führt in Gegenwart von Sauerstoff zum Abbau von Polystyrol-Molekülen (NENKOV 2003). Dieser Abbau ist aufgrund der Vielzahl möglicher Einflussfaktoren, wie Wechselwirkungen mit Sauerstoff, Feuchtigkeit, Verunreinigungen des Kunststoffes, Wärme und UV-Licht, sehr komplex. Ein möglicher Reaktionsweg über die Bildung eines Peroxides ist in Abb. 6.19 dargestellt.

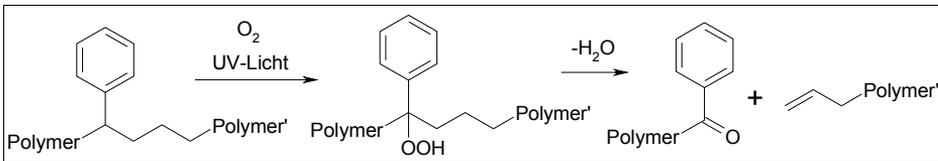


Abb. 6.19: Photochemisch induzierter Abbau von Styrol unter Bildung eines Peroxides

Es bildet sich eine aromatische Ketogruppe, die unter UV-Licht Bestrahlung in ein sehr reaktives Biradikal übergehen und weiter in zwei Radikale zerfallen kann (s. Abb. 6.20).

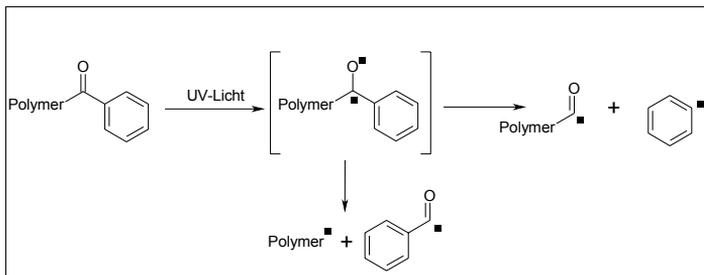


Abb. 6.20: Radikalbildung aus aromatischen Ketonen unter UV-Licht (GÄRTNER 2003)

Bei hohen Strahlungsdosen bewirken diese Radikale eine Vernetzung und Versprödung des Materials. Ein Teil der Radikale reagiert mit Luftsauerstoff wiederum zu Peroxyradikalen.

PBDE können bei der Bestrahlung mit UV-Licht unter Bromabsplaltung ebenfalls Radikale bilden (in Abb. 6.21 exemplarisch am DecaBDE-Isomer gezeigt).

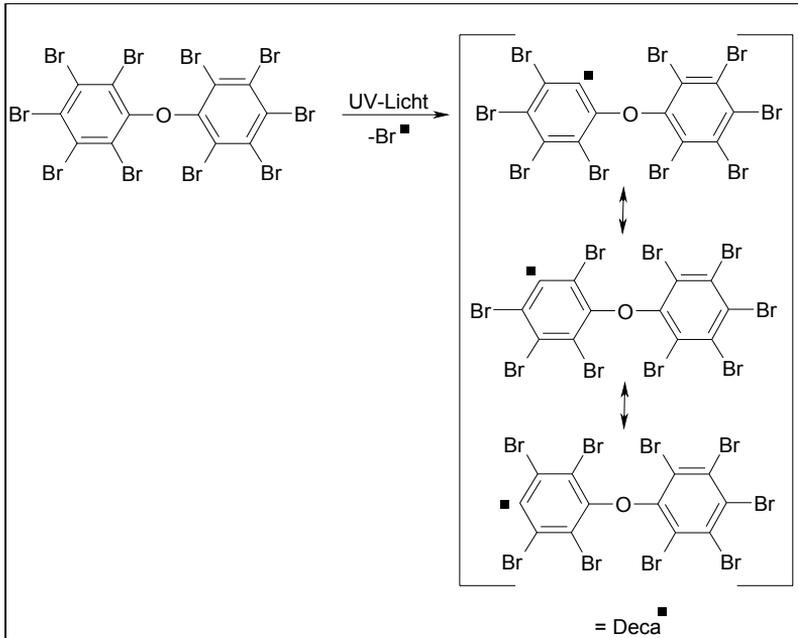


Abb. 6.21: Debromierung von DecaBDE (Abspaltung eines Bromradikals) und mögliche Strukturen des DecaBDE-Radikals (Deca[•])

Die Rekombination der vorhandenen Radikale kann dann unterschiedlichste Produkte bilden, welche zu einer irreversiblen Einbindung des FSM in die Polymermatrix führen können.

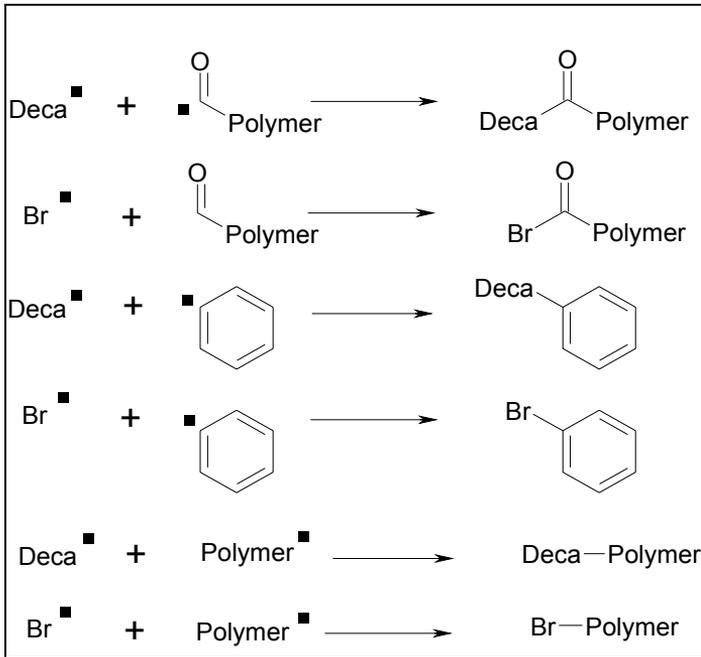


Abb. 6.22: Mögliche Reaktionswege zur irreversiblen Einbindung von DecaBDE in die Polymermatrix

Zudem können die aus dem PBDE-Isomer gebildeten Radikale an die vorhandenen Doppelbindungen im Polymer angreifen. Dies kann ebenfalls zu einer Einbindung der PBDE-Isomere in das Polymer beitragen und so deren Extrahierbarkeit herabsetzen.

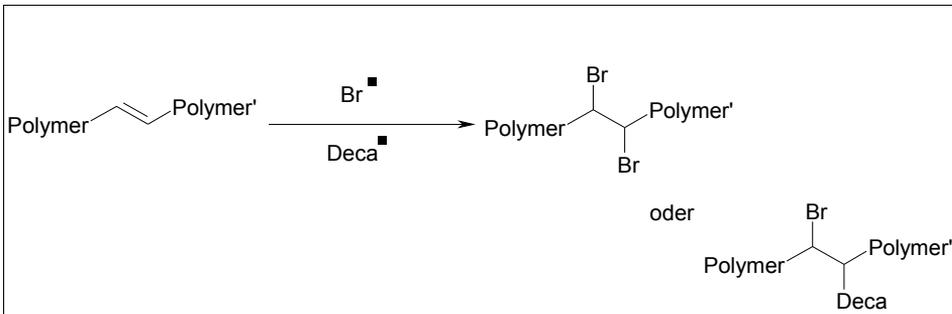


Abb. 6.23: Reaktion von Radikalen an die Doppelbindung des Butadiens

Diese Reaktionen könnten den Minderbefund an PBDE-Isomeren nach der UV-Lichtbestrahlung erklären, der nicht über die Entstehung von niedrigerbromierten PBDE begründet werden kann.

7 Expositionsabschätzung – toxikologische Bewertung

Ist eine Substanz in der Atemluft nachweisbar, kann sie inhalativ vom Menschen aufgenommen werden.

Um die Bedeutung der durch die Emissionsprüfkammerversuche (s. Kap. 6) ermittelten Daten für die menschliche Gesundheit abschätzen zu können, muss eine Risikobewertung der Ergebnisse erfolgen.

7.1 Berechnung der Tolerierbaren Konzentration (TC)

Diese Abschätzung erfolgt analog der Überlegungen von HARTMANN 2004, der in Anlehnung an die europäische Leitlinie zur Risikobewertung (EC 2003) die Formel (7.8) zur Berechnung der tolerierbaren Konzentration (TC) in Innenräumen vorgestellt hat.

$$TC = \frac{ADI \cdot MM \cdot AI \cdot AR}{RV} \quad (7.8)$$

mit TC: tolerierbare Konzentration [mg m^{-3}]

ADI: Tolerierbare tägliche Aufnahme [$\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$]:

$$ADI = \frac{NOAEL \left[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{d}^{-1} \right]}{UF}$$

mit NOAEL = no observed adverse effects level (Daten aus Tierversuchen)
und UF = Unsicherheitsfaktor = 1000 (US EPA 2005)

MM: Durchschnittliches Körpergewicht [kg]

AI: Resorptionsrate

AR: Expositionszeit

RV: durchschnittliche Atemrate der Personengruppe [$\text{m}^3 \text{d}^{-1}$]

Die in Kap. 2.2.1 angegebenen NOAEL können mit einem Unsicherheitsfaktor von 1000 (US EPA 2005) zur Berechnung der ADI für die einzelne PBDE-Isomere verwendet werden (s. Tabelle 7.1). Wird eine Resorptionsrate von 100 % (= 1), eine Expositionszeit von 24 h (= 1), ein durchschnittliches Körpergewicht von 70 kg (EC 2003) und eine durchschnittliche Atemrate von $20 \text{ m}^3 \text{d}^{-1}$ angenommen (EC 2003) ergeben sich die in Tabelle 7.1 zusammengefassten TC. Diese beziehen sich nur auf die einzelnen Isomere und berücksichtigen eine mögliche Wechselwirkung zwischen den Verbindungen nicht.

Tabelle 7.1: NOAEL (s. Kap. 2.2.1), ADI und berechneter TC-Wert (Resorption: 100 %, Expositionszeit 24 h, Körpergewicht: 70 kg, Atemrate: 20 m³ d⁻¹)

	NOAEL [mg kg ⁻¹ d ⁻¹]	ADI [mg kg ⁻¹ d ⁻¹]	TC [µg m ⁻³]
PentaBDE	1,0	0,001	3,5
OctaBDE	2,5	0,003	11
DecaBDE	10000	10	35000

7.2 Toxikologische Bewertung

Die ermittelte TC liegt gemäß Tabelle 7.1 für die Summe der PentaBDE-Isomere bei 3500 ng m⁻³. Die ermittelte idealisierte Innenraumlufkonzentration liegt für die Summe PentaBDE-Isomere mit 4,5 ng m⁻³ (s. Kap. 6.1.2.3) weit unter der TC, bei dem von einem Risiko ausgegangen werden kann. Jedoch ist die TC in Zusammenhang mit unterschiedlichen Faktoren zu bewerten:

Zum einen liegen die Konzentrationen der PBDE in den untersuchten Polymeren unter den realen Einsatzkonzentrationen. In PUR-Schäumen werden bis zu 5 Gewichts-% PENTA-BDE eingesetzt (s. Kap. 2.1.5.1), die Gehalte der untersuchten Proben (PUR-H) liegen jedoch nur bei bis zu 2 Gewichts-% PENTA-BDE. Aus diesem Grund ist unter Realbedingungen mit einer höheren Belastung zu rechnen, als in Kap. 6.1.2.3 abgeschätzt. Zum anderen liegen weitere mögliche Aufnahmepfade wie z.B. die Aufnahme von PBDE aus der Nahrung oder über den Hausstaub vor.

Durch Umstellung der Formel (7.8) kann aus der ermittelten Innenraumlufkonzentration (Σ PentaBDE-Isomere 4,5 ng m⁻³) die durchschnittliche tägliche inhalative Aufnahme berechnet werden (7.9).

$$\text{tägliche Aufnahme [ng} \cdot \text{d}^{-1}] = \frac{\text{Innenraumlufkonzentration [ng} \cdot \text{m}^{-3}] \cdot \text{RV}}{\text{AI} \cdot \text{AR}} \quad (7.9)$$

mit AI: Resorptionsrate = 1 (100 %)
 AR: Expositionszeit = 1 (24 h)
 RV: durchschnittliche Atemrate eines Erwachsenen [m³ d⁻¹] = 20 (EC 2003)

Es ergibt sich eine tägliche Aufnahme für die PentaBDE-Isomere von 90 ng d⁻¹ für einen Erwachsenen mit einem Körpergewicht von 70 kg, dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur angenommene Aufnahme über die Nah-

rung und den Hausstaub (s. Tabelle 7.2), während die Exposition über Außenluft nahezu vernachlässigbar ist.

Tabelle 7.2: Tägliche Aufnahme an PentaBDE-Isomeren berechnet für einen 70 kg schweren Mann auf unterschiedlichen Expositionswegen (Nahrung, Innenraumluft, Hausstaub)

	Aufnahme Σ PentaBDE-Isomere pro Person ca. 1/3 der Gesamt-PBDE-Aufnahme (BOCIO 2003)	
Nahrung	31 ng d ⁻¹ 30 ng d ⁻¹ 17 ng d ⁻¹ 30 ng d ⁻¹	BOCIO 2003 WIJESEKERA 2002 DARNERUD 2001 HARRAD 2004
Innenraumluft	90 ng d ⁻¹ 22 ng d ⁻¹	eigene Untersuchungen WILFORD 2005
Außenluft	0,12 ng d ⁻¹	HARRAD 2004
Hausstaub	42 ng d ⁻¹ Kleinkinder: 550 ng d ⁻¹	WILFORD 2005

Daher könnte rein rechnerisch über ein Drittel der Belastung mit PentaBDE-Isomeren über die Inhalation von Innenraumluft erfolgen, wenn eine PBDE-Quelle mit einer Oberfläche von 0,95 m² im Raum vorliegt (berechnet im Modellraum). Tatsächlich werden die in die Luft emittierten PBDE aber am Hausstaub gebunden vorliegen. Die Emission von PBDE in die Luft wird also zu einer Belastung des Hausstaubes beitragen.

Hierbei ist auch zu berücksichtigen, dass es bei der Verwendung von elektrischen Geräten zu einer betriebsbedingten Erwärmung der flammgeschützten Komponenten kommen kann. Zudem kann auch eine intensive Sonneneinstrahlung (wie z.B. in einem Auto) zu einer Erwärmung von flammgeschützten Werkstoffen führen. Im Modellversuch konnte gezeigt werden, dass die Emissionsrate durch die Temperatur beeinflusst wird (s. Kap. 6.2.2.1). Hier konnte bei Raumtemperatur für BDE99 eine SER_a(t) von 100 ng m⁻²h⁻¹ ermittelt werden, bei 60 °C wurde eine SER_a(t) von 9000 ng m⁻²h⁻¹ bestimmt. Nimmt man dieses Ergebnis (bei Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf 60 °C eine Erhöhung der SER_a(t) um das Neunzigfache) auch bezogen auf den Modellraum an, würde sich eine theoretische Innenraumluftkonzentration für die PentaBDE-Isomere von 405 ng m⁻³ (= 4,5 ng m⁻³ * 90) ergeben. Dieser Wert liegt immer noch weit unter der TC (s. Kap. 7.1), zeigt jedoch, dass

eine Veränderung der Temperatur zu weit höheren Innenraumluftkonzentrationen als unter Standardbedingungen führen kann.

Im Modellversuch wurde zudem der Einfluss einer UV-Licht-Bestrahlung (s. Kap. 6.3.2) auf die Emission von PENTA-BDE untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentration der untersuchten PBDE-Isomere (BDE47, BDE99) in der Emissionsprüfkammer durch die Einwirkung von UV-Licht abnimmt. In einem Realraum kann daher eine Tageslichtbestrahlung zu einer Veränderung der PBDE-Konzentration führen und somit auch zu einer veränderten Aufnahme beitragen.

In den durchgeführten Modellversuchen mit höherbromierten PBDE (OCTA-BDE und DECA-BDE) konnte keine Emissionen von PBDE mit mehr als sieben Bromatomen nachgewiesen werden (s. Kap. 6.1.2.4, Kap. 6.2.2.3 und Kap. 6.3.2.2). An den Wänden der Emissionskammer fanden sich jedoch HexaBDE- bis DecaBDE-Isomere wieder, welche auf eine Adsorption dieser Verbindungen an die Kammerwände zurückgeführt werden können. KEMMLEIN 2003 bestätigt diese Beobachtungen. Wird dies auf den Realraum übertragen, so ist mit einer verstärkten Adsorption insbesondere der höherbromierten PBDE an die im Raum befindlichen Oberflächen (v.a. Hausstaub) zu rechnen.

Dies wird auch durch die Studien zur Innenraumluft bestätigt (z.B. SJÖDIN 2001) bei denen nur TetraBDE- und PentaBDE-Isomere in der Luft gefunden wurden. Jedoch kann hier aufgrund fehlender Informationen natürlich nicht ausgeschlossen werden, dass keine OCTA-BDE oder DECA-BDE Quelle in der Einrichtung des Raumes vorlag.

Die Adsorption der höherbromierten PBDE an die in einem Realraum vorliegenden Senken wird auch durch Umweltstudien zur Innenraumluftqualität bestätigt, in denen die PBDE insbesondere in den Staubproben (aus Staubsaugerbeuteln) nachgewiesen werden. Die hohen PBDE-Konzentrationen im Hausstaub (bis zu 1000 ng g^{-1} WILFORD 2005) lassen sich z.B. durch Materialabrieb oder Anreicherung in quellenahem Staub erklären.

8 Zusammenfassende Diskussion

Flammschutzmittel (FSM) werden in verschiedenen Produkten, wie z.B. in Kunststoffen, Textilien und Postermöbelschäumen, eingesetzt, um deren Entflammbarkeit herabzusetzen. Technisch relevant sind hierbei, neben einer Vielzahl weiterer auch nicht halogenerter FSM, die polybromierten Diphenylether (PBDE). Bei Ihnen handelt es sich - bedingt durch den Herstellungsprozess - um bromhomologe Gemische, die sich aus verschiedenen Isomeren und Kongeneren (Summe(Br) = 1 bis 10) zusammensetzen. Von kommerziellem Interesse sind die auf Pentabromdiphenylether (PENTA-BDE), Octabromdiphenylether (OCTA-BDE) und Decabromdiphenylether (DECA-BDE) basierenden Produkte.

Die PBDE besitzen hohe Siedepunkte bzw. Zersetzungstemperaturen, ein hohes Adsorptionsvermögen und eine hohe chemische Stabilität. Aus diesen Eigenschaften resultiert nicht nur ihre gute Eignung als Flammschutzmittel, sondern auch ihre hohe Persistenz und Bioakkumulation beim Eintrag in die Umwelt. Insbesondere die niedrigbromierten PBDE (bis zum Hexabromdiphenylether) werden aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften leicht aus dem aquatischen Medium sorbiert und in fettthaltige Materialien aufgenommen. Die höherbromierten PBDE neigen dazu, an Partikel zu adsorbieren und sich im Sediment anzureichern. Zahlreiche Studien belegen das Vorkommen der PBDE in unterschiedlichsten Umweltkompartimenten (wie Klärschlamm, Sediment, Kuh- oder Muttermilch, Fisch u.ä.). Um den Eintrag von PBDE in die Umwelt zu reduzieren, wurde die Anwendung von Pentabromdiphenylether (PentaBDE) und Octabromdiphenylether (OctaBDE) im Rahmen der Richtlinie 2003/11/EG auf einen Maximalgehalt von 0,1 Gewichts-% PentaBDE- oder OctaBDE-Isomere beschränkt. Jedoch ist das auf DECA-BDE basierende Produkt weiterhin im Handel.

Die Eintragswege der PBDE in die Umwelt sind nur z.T. geklärt und insbesondere die Belastung des Menschen kann nur partiell durch die vorliegenden Studien erklärt werden. Bei der Identifizierung der Expositionspfade für den Menschen muss, neben der Aufnahme durch die Nahrung, die Belastung durch Inhalation von Luft (dabei v.a. Innenraumluft) berücksichtigt werden. Innenraumluft kann durch Emission von PBDE aus flammgeschützten Produkten belastet werden.

Ziel der Arbeit war es, die Belastung der Innenraumluft durch flammgeschützte Konsumprodukte unter Berücksichtigung des PBDE-Gehaltes und äußerer Einflussfaktoren und die daraus folgende Exposition des Menschen abzuschätzen.

Zu diesem Zweck wurden Polymere mit einem definierten PBDE-Gehalt benötigt, welche jedoch kommerziell nicht erhältlich sind. In diesem Zusammenhang musste zunächst ein Analyseverfahren zur Bestimmung von PBDE in Produkten entwickelt werden, um somit die genauen PBDE-Gehalte in den hergestellten Modellpolymeren (PUR, ABS, HIPS bzw. EP flammgeschützt mit PENTA-BDE, OCTA-BDE bzw. DECA-BDE) zu bestimmen. Dieses Verfahren sollte zudem zur Überprüfung des gemäß 2003/11/EG gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes in der Routineanalytik tauglich sein.

Zur Entwicklung des Verfahrens zählte die Auswahl einer geeigneten Probenvorbereitung (Homogenisierung und Zerkleinerung der Probenmaterialien, Extraktionsmethode, Clean-up), die Entwicklung eines GC/MS-Programms zur Identifizierung und Quantifizierung der PBDE und zudem das Testen von geeigneten Screeningverfahren für PBDE in den Produkten.

Für die Auswahl der Extraktionsmethode wurden die Soxhletextraktion, die Extraktion im Ultraschallbad und die beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel getestet und optimiert. Die höchsten Extraktionsausbeuten (je nach Matrix und PBDE-Isomer bis zu 77 %) werden mit einer Soxhletextraktion mit Toluol erhalten. Als Clean-up wurde eine Filtration über eine Minikieselgelsäule als ausreichend befunden. Die Wiederfindung liegt hier für die PBDE bei 100 %. Das Analyseverfahren ist in KEMMLEIN 2005 ausführlich beschrieben.

Die Validierung erfolgte sowohl intern über die üblichen statistischen Kenndaten, als auch extern über einen internationalen Ringversuch:

Die Untersuchung von Matrixeinflüssen auf das Analyseverfahren mittels Wiederfindungsfunktion zeigt, dass für die ausgewählten Isomere BDE99, BDE100, BDE197 und BDE203 keine konstant-systematischen Abweichungen vorliegen (Signifikanzniveau: 95 %). Die Untersuchung auf proportional-systematische Fehler zeigt für BDE100 (Signifikanzniveau: 95 %), BDE99 und BDE197 (Signifikanzniveau: 99 %) keine Abweichungen. BDE203 zeigt dagegen erst bei einer statistischen Sicherheit von 99,9 % keine Abweichung mehr. Proportional-systematische Abweichungen füh-

ren zu einer Änderung der Steigung der Kalibriergerade unter Matrixeinfluss. Diese Abweichungen vom wahren Wert können durch einzelne Verfahrensschritte oder auch durch Matrixeffekte bedingt sein. Bei einer ausschließlich proportional-systematischen Abweichung kann nach FUNK 1992 die Wiederfindung angegeben werden (BDE203: 131 %).

Die ermittelte relative Wiederholstandardabweichung liegt für die Penta- und Octa-BDE-Isomere zwischen 5 und 7 %. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurde in Anlehnung an DIN 32645 exemplarisch für das PentaBDE-Isomer BDE99 und das OctaBDE-Isomer BDE197 ermittelt. Es ergeben sich Nachweisgrenzen von $0,02 \text{ mg g}^{-1}$ (BDE99) bzw. $0,04 \text{ mg g}^{-1}$ (BDE197) und Bestimmungsgrenzen von $0,06 \text{ mg g}^{-1}$ (BDE99) bzw. $0,12 \text{ mg g}^{-1}$ (BDE197).

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass das entwickelte Standardanalyseverfahren geeignet ist, den gemäß der Richtlinie 2003/11/EG vorgeschriebenen Grenzwert von 0,1 Gewichts-% für die Summe der PentaBDE-Isomere bzw. OctaBDE-Isomere (s. Kap. 2.3) in Polymeren zu überprüfen.

Der Vergleich der Eignung verschiedener Systeme zur Probenzerkleinerung und –homogenisierung zeigte, dass eine Schwingmühle insbesondere für kleine Probenmengen bei häufigem Probenwechsel gut geeignet ist, während die Zentrifugalmühle für größere Probenmengen zweckmäßig ist.

Es wurden zudem zwei Screeningverfahren untersucht und getestet. Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) dient der Identifizierung von Brom in der Probe. Mit Hilfe dieser zerstörungsfreien und schnellen Methode können große Probemengen untersucht werden. Ein resultierender Positivbefund kann als Hinweis darauf dienen, dass PBDE enthalten sein könnten. Jedoch gibt es im Elektronikbereich viele verschiedene mögliche Bromquellen, so dass dies nur als Indiz gewertet werden kann. Ein resultierender Negativbefund lässt aber aufgrund der niedrigen Nachweisgrenze ($0,01 \text{ mg g}^{-1}$ Brom) der Methode den Schluss zu, dass keine PBDE in der Probe enthalten sind bzw. deren Gehalt unter dem Grenzwert von 0,1 Gewichts-% liegt.

Als zweites zerstörungsfreies Voruntersuchungs-Verfahren wurde ein „Trockenschrankscreening“ entwickelt, welches die Eigenschaft von schwerflüchtigen Substanzen ausnutzt, an Oberflächen zu adsorbieren. Die Erwärmung der mit PBDE flammgeschützten Probe in einem Erlenmeyerkolben (Thermodesorption) führt auf

der Innenfläche des Kolbens zu nachweisbaren Rückständen des Flammschutzmittels. Diese können mit einem Gemisch aus Hexan/Aceton (1:1) eluiert und nach Einengen am Rotationsverdampfer mittels GC/MS nachgewiesen werden. Die Ausbeute der PBDE ist dabei von der Art des Lösungsmittels, der Größe des Erlenmeyerkolbens, der Extraktionszeit sowie von der Art des Flammschutzmittels und der Matrix abhängig. Es zeigt sich, dass das entwickelte Verfahren nur zum Nachweis von PENTA-BDE genutzt werden kann, da die höherbromierten PBDE keine nachweisbaren Rückstände im Kolben hinterlassen. Aus diesem Grund eignet sich das Verfahren nicht zur Kontrolle des Grenzwertes gemäß Richtlinie 2003/11/EG für die OctaBDE-Isomere. Für die PentaBDE- und TetraBDE-Isomere reicht die Nachweisgrenze des Verfahrens, um eine zuverlässige qualitative Aussage über den PENTA-BDE-Gehalt im Produkt treffen zu können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein vorgeschaltetes Screening mittels RFA oder durch Thermodesorption im Trockenschrank vor allem in der Routineanalytik dazu eingesetzt werden kann, viele Proben qualitativ auf ihren Bromgehalt zu untersuchen und so einen Verdacht für die Anwesenheit von PBDE zu erhalten. Diese Verfahren kommen ohne eine zeitaufwendige Probenvorbereitung aus und können für eine große Anzahl von Proben zeitgleich erfolgen. Sie sind jedoch nur z.T. geeignet, alle zu bestimmenden PBDE-Isomere in ausreichender Genauigkeit zu erfassen. Die Screeningverfahren ersetzen insbesondere für die Grenzwertbeurteilung gemäß RL 2003/11/EG nicht die Extraktion mittels Soxhlet.

Die Untersuchung von Realproben zeigte eine gute Anwendbarkeit des Verfahrens auch bei stark matrixbelasteten Proben. In den untersuchten Leiterplattenbesatzteilen konnten nur in einem Fall PBDE nachgewiesen werden. Es handelt sich um einen Platinen-Steckverbinder, der jedoch nur geringe PBDE-Gehalte aufweist.

Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten die Modellpolymere für die Emissionsuntersuchungen genau charakterisiert werden. Die Untersuchungen erfolgen in Emissionsprüfkammern (EPK) in Kombination mit geeigneten Probenahme- und Analyseverfahren. Die Luftprobenahme wurde durch Adsorption an Polyurethanschäume durchgeführt. Die Probenaufbereitung dieser PU-Schäume erfolgte mittels Soxhletextraktion und anschließender Identifizierung und Quantifizierung mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS).

Unter Normbedingungen wurden in einer 0,023 m³-EPK drei Proben über einen Zeitraum von je bis zu 140 Tagen vermessen. Zwei untersuchte Proben wiesen bei gleicher Matrix (Polyurethan-Hartschaumstoff) unterschiedliche PENTA-BDE-Gehalte (1 und 2 %) auf. Es zeigte sich nur eine bedingte Beziehung zwischen dem PBDE-Gehalt und der ermittelten Emissionsrate: Nach einer Messzeit von ca. 100 Tagen lagen in beiden Fällen die gleichen PBDE-Konzentrationen in der Emissionsprüfkammer vor. Dies kann auf unterschiedliche Ursachen (wie Messunsicherheit, Probeninhomogenität, Matrixeinflüsse) zurückgeführt werden.

Das beobachtete Emissionsprofil für beide Versuche lässt sich in vier verschiedene Phasen einteilen: Zunächst erfolgt ein Konzentrationsanstieg (Phase I), gefolgt von einem Konzentrationsmaximum (Phase II) mit anschließendem Abfall der Konzentration (Phase III) und der Einstellung eines Gleichgewichtszustandes (Phase IV). Dieses Bild zeigt sich auch, bei in der Literatur beschriebenen, anderen SVOC (JANN 2002, JANN 1999a, WILKE 2005, KEMMLEIN 2003, WENSING 2004), wobei die einzelnen Phase unterschiedlich stark ausgeprägt auftreten.

Die ermittelten Flächenspezifischen Emissionsraten $SER_a(t)$ für den Polyurethan-Hartschaumstoff, berechnet aus der Konzentration am quasi-stationären Zustand, ergaben sich mit 92 ng m⁻²h⁻¹ für BDE47 (TetraBDE-Isomer), 28 ng m⁻²h⁻¹ für BDE99 und 14 ng m⁻²h⁻¹ für BDE100 (PentaBDE-Isomere). Zudem konnten Emissionen der TribDE-Isomere BDE17 und BDE28, des TetraBDE-Isomers BDE66, des PentaBDE-Isomers BDE85 und des HexaBDE-Isomers BDE153 nachgewiesen werden.

Aus der ermittelten $SER_a(t)$ konnte für ausgewählte Isomere die reale Innenraumluftkonzentration in einem angenommenen idealisierten Modellraum (Größe 17,4 m³, Luftwechsel: 0,5 h⁻¹, belastete Oberfläche: 0,95 m²) mit 10 ng m⁻³ für BDE47, 3 ng m⁻³ für BDE99 und 1,5 ng m⁻³ für BDE100 abgeschätzt werden.

Der Vergleich mit Innenraumluftuntersuchungen (WIJESEKERA 2002, HITES 2004, RA PENTA-BDE 2000, HARRAD 2004) zeigt, dass in Realräumen geringere PBDE-Konzentrationen gefunden werden. Dies kann auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden, wie z.B. die andere Untersuchungsmethode (Luftprobenahme über Luftfilter), auftretende Senkeneffekte im Realraum (Anlagerung an Staub) und die unbekannte Fläche und PBDE-Gehalte der flammgeschützten Materialien.

Eine mit OCTA-BDE flammgeschützte Probe (ABS) wurde ebenfalls unter Normbedingungen auf ihre Emission untersucht. Innerhalb von 140 Tagen konnten nur Spuren der HexaBDE-Isomere BDE154 und BDE153 und des HeptaBDE-Isomers BDE183 nachgewiesen werden. Eine Emission von OctaBDE-Isomeren wurde nicht beobachtet.

An den Kammerwänden konnten HexaBDE- und HeptaBDE- aber auch OctaBDE-Isomere nachgewiesen werden. Dies deutet auf eine Emission auch der hochbromierten OctaBDE-Isomere hin, welche jedoch durch die auftretenden Senkeneffekte innerhalb der EPK nicht über die PU-Schaum Probenahme nachweisbar sind. Anhand der Spülfraktion, die den Einfluss von Senkeneffekten innerhalb der EPK nachweisen soll, konnten für die ermittelten PBDE-Isomere $SE_{Ra}(t)$ abgeschätzt werden. Es ergeben sich für die HexaBDE-Isomere BDE153 bzw. BDE154 eine $SE_{Ra}(t)$ von $0,19 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bzw. $0,25 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, für das HeptaBDE-Isomer BDE183 von $0,40 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und für das OctaBDE-Isomer BDE197 von $0,07 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Das technische OCTA-BDE besteht zu ca. 44 % aus BDE183, dadurch ist die höhere $SE_{Ra}(t)$ (im Vergleich zu den HexaBDE-Isomeren) zu erklären. Die geringen Emissionsraten der OctaBDE-Isomere lassen sich durch den hohen Dampfdruck dieser Verbindungen erklären.

Bei Erhöhung der Temperatur während der Bestimmung der Emission können höhere Emissionsraten ermittelt werden. Die $SE_{Ra}(t)$ steigt in Abhängigkeit von der Temperatur exponentiell. Durch Vergleich zweier unabhängiger Messungen (PURH/PENTA-BDE) konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung der Senkeneffekte in diesem Versuchsaufbau (durch Spülen der Kammeroberfläche) zu reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Die Temperaturerhöhung wurde zudem dazu genutzt, die Emission von hochbromierten PBDE unter forcierten Bedingungen zu simulieren. Dazu wurde sowohl eine mit OCTA-BDE flammgeschützte ABS-Probe, als auch mit DECA-BDE flammgeschützte HIPS-Probe untersucht. Bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte über einen Zeitraum von bis zu 18 Tagen keine Emission der hochbromierten PBDE (OctaBDE- bis DecaBDE-Isomere) über eine PU-Schaum Probenahme nachgewiesen werden. In den Spülfraktionen der Kammerwände sind jedoch höherbromierte PBDE enthalten. Dies

deutet auf eine geringe Emission dieser PBDE hin, kann jedoch auch durch Materialabrieb begründet sein.

Unter Einfluss des UV-Anteils von Tageslicht, welches durch Fensterglas gefiltert wird, konnte gezeigt werden, dass hochbromierte PBDE (DecaBDE-Isomer) zu niedriger bromierten PBDE-Isomeren (bis zu den OctaBDE-Isomeren) abgebaut werden können und die ermittelte PBDE Konzentration in der Probe sinkt. Es zeigte sich jedoch unter Standardbedingungen über eine Zeit von 196 Tagen keine nachweisbare PBDE-Emission.

Bei niedriger bromierten PBDE (PENTA-BDE) zeigt sich unter Tageslichteinfluss ebenfalls eine nachweisbare Debromierung, diese konnte jedoch nur in der Emissionskammerluft und nicht in der PBDE-Zusammensetzung des Polymers bestätigt werden. Die UV-Strahlung bewirkt, dass die Konzentrationen der PBDE (BDE47 und BDE99) in der Prüfkammerluft abnehmen. Dies könnte auf die Debromierung bzw. Zersetzung dieser PBDE-Isomere oder auf eine irreversible Bindung an das Polymer zurückgeführt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Untersuchung von Emissionen unter Standardbedingungen in EPK nicht alle Aspekte des Realraums berücksichtigen. So kann eine Temperaturerhöhung zu einer stark erhöhten Emission führen, auch ein Lichteinfall kann sich stark auf die emittierten Substanzen und die Zusammensetzung des Polymers auswirken.

Die berechneten Innenraumluftkonzentrationen liegen unter den getesteten Bedingungen auch bei Temperaturerhöhung (Σ PentaBDE-Isomere: 405 ng m^{-3}) weit unter den toxikologisch relevanten Konzentrationen (Σ PentaBDE-Isomere: 7000 ng m^{-3}). Hier muss jedoch berücksichtigt werden, dass eine zusätzliche Exposition über andere Wege (Nahrung, Aufnahme von Staub) erfolgen kann und das durch die Emission der PBDE aus dem Material, auch wenn diese im Realraum nicht dampfförmig vorliegen, eine Belastung des Staubes stattfinden wird.

Zudem muss berücksichtigt werden, dass insbesondere in kleinen Räumen (z.B. einem Auto) große Quellen-Senken-Verhältnisse vorliegen. Dies, zusammen mit einer Temperaturerhöhung und UV-Lichtbestrahlung durch Sonneneinstrahlung, kann zu höheren Innenraumbelastungen führen, als durch EPK-Untersuchungen unter Standardbedingungen abschätzbar ist.

9 Material und Methoden

9.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

Alle Lösungsmittel und die zur Probenahme verwendeten PU-Schäume wurden vor der Anwendung auf Kontaminationen und Leerwerte untersucht. Glasgeräte und –materialien, sowie die verwendeten Glasfaserextraktionshülsen wurden vor der Benutzung grundsätzlich bei 450 °C ausgeheizt, im Laborgeschirrspüler (VE-Wasser) gereinigt und anschließend bei 150 °C getrocknet.

Um die lichtempfindlichen PBDE vor lichtbedingter Zersetzung zu schützen, wurde wo es möglich war mit Braunglasgeräten gearbeitet, in den anderen Fällen mit Aluminiumfolie vor Lichteinfall geschützt.

Substanz	Hersteller/Vertrieb
Aceton, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Cyclohexan, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Dichlormethan, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
n-Heptan, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
n-Hexan, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Isopropanol, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Methanol, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
Toluol, Suprasolv, f. d. org. Spurenanalyse	Merck
2,2',4-TriBDE (BDE17) ; 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
2,4,4'-TriBDE (BDE28) ; 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE47) ; 50 µg/mL in n-Nonan	AccuStandard
2,3',4,4'-TetraBDE (BDE66) ; 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE85) ; 50 µg/mL in n-Nonan	CIL/Promochem
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE99) ; 50 µg/mL in n-Nonan	CIL/Promochem
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE100) ; 50 µg/mL in n-Nonan	CIL/Promochem
2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE138) ; 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE153) ; 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE154) ; 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE (BDE183) ; 50 µg/mL in n-Nonan	AccuStandard
2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE (BDE196) ; 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE (BDE197) ; 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBDE (BDE203) ; 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBDE(BDE206) ; 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific

Substanz	Hersteller/Vertrieb
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE(BDE207); 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
techn. Pentabromdiphenylether (PENTA-BDE) DE-71	Great Lakes Chemical Corporation
techn. Pentabromdiphenylether (PENTA-BDE) DE-60F	Great Lakes Chemical Corporation
techn. Octabromdiphenylether (OCTA-BDE) DE-79	Great Lakes Chemical Corporation
techn. Decabromdiphenylether (DECA-BDE) DE-83R	Great Lakes Chemical Corporation
Decachlorbiphenyl (CB209)	CIL/Promochem
4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl (DBOFB)	Sigma-Aldrich
3,3',4,4'-TetraBDE (¹³ C ₁₂ , 99 %); 50 µg/mL in n-Nonan	Wellington/Campro Scientific
Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS)	Grafe Color Batch GmbH
High Impact Polystyrol (HIPS)	Grafe Color Batch GmbH
Polyurethan-Hartschaumstoffmuster (PUR-H)	Rühl Puomer GmbH
Polyurethan-Integralschaumstoffmuster (PUR-IS)	Rühl Puomer GmbH
Viscacid Epoxi-Bauharpz (EP)	Fa. Remmers
Soxhlethülsen (Cellulose, 30 mL, ID 22 mm, Höhe 80 mm)	Schleicher & Schuell MicroScience
Soxhlethülsen (Glasfaser, 30 mL, ID 22 mm, Höhe 80 mm)	Schleicher & Schuell MicroScience
Glaswolle, extra fein	Hecht/Th. Geyer
Kieselgel 60, Korngröße 0,063 – 0,2 mm	Merck
Seesand, p.a.	Merck
Raschigringe, Soda-Kalkglas	Hilgenberg/Th.Geyer
Heizhauben (HRS 100 mL, 150 W)	Horst GmbH
Minishaker MS 2	IKA
Analysenwaage LA 230 S, d = 0,1 mg	Sartorius

9.2 Betriebsparameter und –mittel der Analytik

9.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Analyse der Objekte erfolgte mit dem MikroTax®, die Detektion mit dem Xflash®-Detektor der Fa. RÖNTEC GmbH.

Anregungsquelle:	30 W Röhre mit Molybdän-Target
Primärstrahlung:	Messfleck ca. 70 µm Durchmesser
Detektion:	Silizium-Drift-Detektor
	1000 kcps
	bei 50 kcps: Auflösung 170 eV (MnKa)
Medium:	Luft
Messdauer:	50 s

9.2.2 Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)

Die Identifizierung und Quantifizierung der PBDE erfolgte mit dem Gaschromatographen GC Series 6890 der Fa. Agilent und dem Massenspektrometer Kodiak 1200 (Massenbereich 10 – 1500 amu) der Fa. Bear Instruments.

Trägergas:	Helium
Injektionssystem:	PTV-Injektor
Injektion:	splitless
Purge time:	1 min
Purge flow:	50 mL/min
Temperaturprogramm:	90 °C (0 min) – 300 °C/min – 350 °C (15 min)
GC-Säule:	DB-5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 µm df
Säulenvordruck:	constant flow: 1,2 mL/min
Temperaturprogramm:	70 °C (2 min) – 20 °C/min – 300 °C (15 min)
MS-System:	Triple-Quadrupol
Transferline:	310 °C
Ionisierungsmethode:	El; 70 eV
Ionenquelle:	200 °C

9.3 Polymer-Masterbatch mit definierten PBDE-Gehalten

9.3.1 Herstellung der Masterbatch

Die Herstellung der Compounds erfolgte je nach Polymerart über die Zugabe der PBDE während der Extrusion (ABS und PS) oder während des Aufschäumens (PUR).

Die Ausgangsprodukte des Epoxidharzes lagen in Form von zwei Komponenten (A und B) in zwei Weißblechgebinden vor. Zur Herstellung des flammgeschützten Epoxidharzes wird in die Komponente A unter leichtem Erwärmen (30 °C) 20,2 g DE-71 (GLCC) gründlich eingerührt. Nach vollständigem Lösen des FSM in der Komponente A (keine Schlierenbildung mehr sichtbar) wird die Komponente B hinzugegeben, nochmals gut gerührt und das Polymer dünn auf eine PS-Folie gegossen. Nach Erkalten des Polymers kann es in Stücke geschnitten und in einem braunen Glasgefäß aufbewahrt werden. Die Herstellung des additivfreien Epoxidharzes erfolgt bis auf den Zusatz des Flammschutzmittels analog dazu.

9.3.2 Spezifikationen und Hersteller der verwendeten Polymere

Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS), Magnum 8391

<u>Hersteller</u>	Grafe Color Batch GmbH, 99444 Blankenhain
<u>Hauptanwendungen</u>	Haushaltsprodukte, Konsumartikel, Spielzeug
<u>Lieferform</u>	weißes Zylindergranulat

Polystyrol (PS), Lacqrene® PS-HI 6631

<u>Hersteller</u>	Grafe Color Batch GmbH, 99444 Blankenhain
<u>Hauptanwendungen</u>	Spielwaren, Computer Tastaturen, Büroausstattungen, Fernsehgehäuse
<u>Lieferform</u>	weißes Zylindergranulat

Polyurethan-Hartschaumstoff (PUR-H)

<u>Hersteller</u>	Rühl Puomer GmbH, 61381 Friedrichsdorf
<u>Hauptanwendungen</u>	Blockschaumteile, Hinterfüllschaum
<u>Lieferform</u>	aufgeschäumt in zwei Bechern

Polyurethan-Integralschaumstoff (PUR-IS)

<u>Hersteller</u>	Rühl Puomer GmbH, 61381 Friedrichsdorf
<u>Hauptanwendungen</u>	Automobilbereich (z.B. Kopfstützen), Möbelbereich (z.B. Armlehnen)
<u>Lieferform</u>	aufgeschäumt in einem Becher, aufgeschäumt als Platte

Epoxidharz (EP), Viscacid® Epoxi-Bauharz

<u>Hersteller</u>	Remmers Bauchemie GmbH, 49624 Lönigen Mischung der Komponenten: BAM Labor IV.22
<u>Hauptanwendungen</u>	Estrich, Fußbodenbeschichtungen, Bindemittel für Antirutschbeläge

9.3.3 Zusammensetzung der Polymer-Masterbatch

Die Zusammensetzungen der Polymere mit definiertem PBDE-Gehalt sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Tabelle 9.1: Polymer-Masterbatch mit PBDE-Gehalten nach Herstellerangaben

Polymer-Masterbatch	Zugesetzte FSM-Formulierung	Gehalt FSM-Formulierung (laut Herstellerangaben)
ABS	DE-71 (PENTA-BDE)	ca. 1 %
PUR-H (1 %)	DE-71 (PENTA-BDE)	ca. 1 %
PUR-H (2 %)	DE-71 (PENTA-BDE)	ca. 2 %
PUR-IS	DE-71 (PENTA-BDE)	ca. 1 %
EP	DE-71 (PENTA-BDE)	2 %
ABS	DE-79 (OCTA-BDE)	2,95 %
PS	DE-79 (OCTA-BDE)	2,96 %
PS	DE-83R (DECA-BDE)	7 % (+ 3 % Sb ₂ O ₃ + grauer Farbstoff)

9.4 Referenzmaterial zur Durchführung des Ringversuchs

Zur Herstellung von Polymeren, deren Summengehalte an PentaBDE- bzw. OctaBDE-Isomeren in der Nähe von 0,1 Gewichts-% liegen, wurden die Polymer-Masterbatches (s. Tabelle 9.1) mit additivfreiem Polymer gemischt. Die drei als Granulat vorhandenen Polymere (ABS/PENTA-BDE, ABS/OCTA-BDE, PS/OCTA-BDE) konnten direkt mit additivfreiem Granulat gemischt werden. Das Epoxidharz und die Polyurethan-Hartschaumstoffe mit und ohne FSM-Zusatz wurden zunächst grob zerkleinert (mit einer Schere und einer Zange bzw. einem Messer) und anschließend gemischt. Die Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst.

Die hergestellten Polymere wurden mit Hilfe einer Zentrifugalmühle (s. Kap. 9.9) auf eine Korngröße von 500 µm gemahlen, ca. 12 h mit Hilfe eines Überkopfschüttlers gemischt und nach dem „Cross-Riffling“ Verfahren statistisch homogenisiert. Für das „Cross Riffling“ (VAN DER VEEN 1993) wurden ein Achter- und ein Zehnerteiler verwendet (Fa. Retsch DR 100 und Fa. Fritsch Laborette 27 s. Abb. 9.1).

Die Herstellung der RV-Proben (je Polymer 80 nummerierte Teilproben) ist im Abschlussbericht zum Ringversuch ausführlich dargestellt (KEMMLEIN 2005).



Abb. 9.1: Achterteiler (links) und Zehnerleiter (rechts)

Tabelle 9.2: Herstellung des Ringversuchsmaterials (RV-Material) aus dem Polymer-Masterbatch und additivfreiem Polymer

Name RV-Material	Polymer	Masterbatch Gehalt		Mischungsverhältnis Polymer mit FSM + Polymer ohne FSM	Gehalt der Isomere im RV-Material
		FSM- Zusatz	Summe Isomere		
A	ABS	ca. 1 % PENTA-BDE	ca. 0,5 % PentaBDE	200 g + 800 g	ca. 0,1 % PentaBDE
B	ABS	ca. 3 % OCTA-BDE	ca. 1 % OctaBDE	100 g + 900 g	ca. 0,1 % OctaBDE
C	PS	ca. 3 % OCTA-BDE	ca. 1 % OctaBDE	100 g + 900 g	ca. 0,1 % OctaBDE
D	PUR-H	ca. 2 % PENTA-BDE	ca. 1 % PentaBDE	100 g + 900 g	ca. 0,1 % PentaBDE
E	EP	ca. 2 % PENTA-BDE	ca. 1 % PentaBDE	100 g + 900 g	ca. 0,1 % PentaBDE

9.5 Referenzmaterial zur Durchführung der Emissionsmessungen

Aus den in Tabelle 9.1 beschriebenen Masterbatchs ABS/PENTA-BDE, ABS/OCTA-BDE und PS/DECA-BDE wurden in Anlehnung an ISO 293 unter Erwärmung mit einer Kunststoffplattenpresse (Bucher KHL 100) Polymerplatten gepresst.

Die Maschine wird zunächst auf 200 °C vorgeheizt, ca. 200 g Polymer werden zwischen die geheizten Platten gegeben und bei einem Vordruck von 1,5 MPa aufgeschmolzen. Anschließend wird der Hauptdruck angelegt (ca. 9 MPa) und die Apparatur gleichzeitig mit 15 °C/min abgekühlt. So entstehen aus dem Polymergranulat ho-

mogene Platten mit den Maßen 270 cm x 270 cm x 2 mm die (z.T. beschnitten) für die Emissionsmessungen verwendet werden konnten.

Im Fall des PUR-Schaums lag die Probe als in einem Becher geschäumte Probe vor, welche in Scheiben zersägt bzw. in Stücke zerschnitten direkt zur Emissionsmessung eingesetzt werden konnte. Der Rand wurde vor den Untersuchungen entfernt bzw. mit Aluminiumklebeband abgeklebt.

9.6 Erstellung der Kalibrierfunktionen

Es werden Ausgangslösungen der PBDE-Standards: BDE17, BDE28, BDE47, BDE66, BDE85, BDE99, BDE100, BDE138, BDE 153, BDE154, BDE183, BDE196, BDE197, BDE203, BDE206, BDE 207 und BDE209 in der Konzentration 50 µg mL⁻¹ verwendet.

Je 100 µL aller PBDE-Isomer Ausgangslösungen [50 µg mL⁻¹] werden in einem 5 mL-Messkolben vereinigt und mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt. Mit Hilfe dieser PBDE Stammlösung, einer CB209-Stammlösung [1 µg mL⁻¹] und einer ¹³C₁₂-TetraBDE-Stammlösung [1 µg mL⁻¹] wird die Kalibrierreihe erstellt. Für die einzelnen Kalibrierlösungen werden die in Tabelle 9.3 enthaltenen Volumina in 1 mL-Messkolben vorgelegt und mit Toluol bis zur Marke aufgefüllt.

Tabelle 9.3: Erstellung der Kalibrierlösungen (50 bis 500 ng mL⁻¹) mit den ausgewählten PBDE-Isomeren und CB209 und b: ¹³C₁₂-TetraBDE

	PBDE Stammlösung [µL]	Interner Standard: a) CB209 b) ¹³ C ₁₂ -TetraBDE	c(je PBDE) [ng mL ⁻¹]	c(Interner Standard)
PBDE 1	50	je 100 µL a) und 100 µL b)	50	je 100 ng mL ⁻¹ a) und 100 ng mL ⁻¹ b)
PBDE 2	100		100	
PBDE 3	150		150	
PBDE 4	200		200	
PBDE 5	250		250	
PBDE 6	300		300	
PBDE 7	350		350	
PBDE 8	400		400	
PBDE 9	450		450	
PBDE 10	500		500	

Zudem werden zusätzlich eine höher konzentrierte (500 bis 1000 ng mL⁻¹) und eine niedriger konzentrierte (10 bis 50 ng mL⁻¹) Kalibrierung erstellt. Diese bestehen aus je drei äquidistanten Kalibrierstandards, wobei der Standard PBDE 1 bzw. PBDE 10 zu der Kalibrierung gehört. Daher werden insgesamt vier weitere Kalibrierstandards (s. Tabelle 9.4) hergestellt.

Tabelle 9.4: Erstellung der Kalibrierlösungen (10 bis 50 ng mL⁻¹ und 500 bis 1000 ng mL⁻¹) mit den ausgewählten PBDE-Isomeren und beiden Internen Standards (a: CB209 und b: ¹³C₁₂-TetraBDE)

	PBDE Stammlösung [µL]	Interner Standard: a) CB209 b) ¹³ C ₁₂ -TetraBDE	c(je PBDE) [ng mL ⁻¹]	c (Interner Standard)
PBDE 0.1	10	je 100 µL a) und 100 µL b)	10	je 100 ng mL ⁻¹ a) und 100 ng mL ⁻¹ b)
PBDE 0.2	30		30	
PBDE 10.1	750		750	
PBDE 10.2	1000*		1000	

* Das Lösungsmittelvolumen wird unter Stickstoffstrom auf 1 mL Gesamtvolumen eingeeengt.

9.7 Trockenschrankscreening (TS-Screening)

Die Probe (ca. 1 g) wird in ein 5 mL Becherglas eingewogen. Das Becherglas wird mit Hilfe einer langen Pinzette in einen 500 mL Braunglas-Erlenmeyerkolben gestellt, es verhindert den direkten Kontakt zwischen Probe und Erlenmeyerkolben, so dass der Kolben nicht durch Materialabrieb verunreinigt wird (s. Abb. 9.2).

Der Erlenmeyerkolben inklusive Becherglas wird 5 Stunden bei 100 °C ausgeheizt. Im Anschluss wird das Becherglas mittels Pinzette vorsichtig entnommen. Nachdem der Kolben auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird er mit 20 mL einer Mischung aus Hexan/Aceton (v:v 1:1) gründlich gespült und 100 µL des Internen Standards ¹³C-TetraBDE [1 ng mL⁻¹] hinzugefügt. Der Extrakt wird in einen 25 mL Spitzkolben überführt und 1 mL Toluol zugefügt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer (50 °C, 300 bar) bis auf 1 mL abgezogen. Die Bestimmung der PBDE im Extrakt erfolgt durch Messung mittels GC/MS (s. Kap. 4).

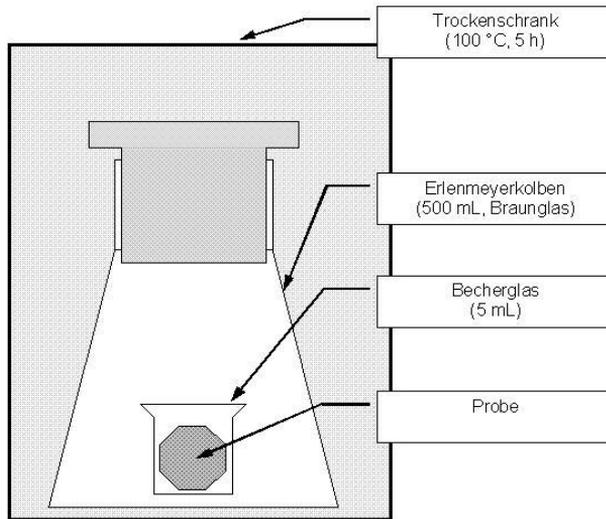


Abb. 9.2: Schematische Darstellung des Aufbaus des Trockenschrank-Screenings

9.8 Schwingmühle (MM 301 Fa. Retsch)

Das Granulat (ca. 5 x 5 mm) wird in einen 50 mL-Edelstahl-Mahlbecher (s. Abb. 9.3) eingewogen. Die Stahlkugel wird auf das Polymer gelegt und der Becher verschlossen.



Abb. 9.3: Zerkleinerung und Homogenisierung der Probe in der Schwingmühle

Der Mahlbecher wird für 5 bis 10 min in flüssigem Stickstoff gekühlt bis keine Siedebesen mehr aufsteigen. Dann wird er mit einer langen Tiegelzange herausgenommen, in die Mühle eingespannt und bei definierter Frequenz (max. 30 Hz) gemahlen. Nach dem Mahlvorgang wird der Zylinder auf Raumtemperatur erwärmt und aufgeschraubt. Das Pulver wird in eine Aluschale gegeben und an der Luft oder im Trockenschrank bei 30 °C getrocknet. Die Mahlzyylinder werden mit einem Pinsel grob gesäubert und dann vor einem Probenwechsel zunächst durch Spülen mit Aceton, gefolgt von Mahlen von Glasbruch (5 g, 2 min, 25 Hz) gereinigt.

9.9 Zentrifugalmühle (ZM 1000 Firma Retsch, Siebeinsatz 500 µm)

Das Mahlgut wird in einem Becherglas mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt und zusammen mit dem Stickstoff per Hand (mit Kryo-Handschuhen) in die rotierende Mühle gegeben (s. Abb. 9.4). Das zerkleinerte Mahlgut wird im umschließenden Auffanggefäß gesammelt.

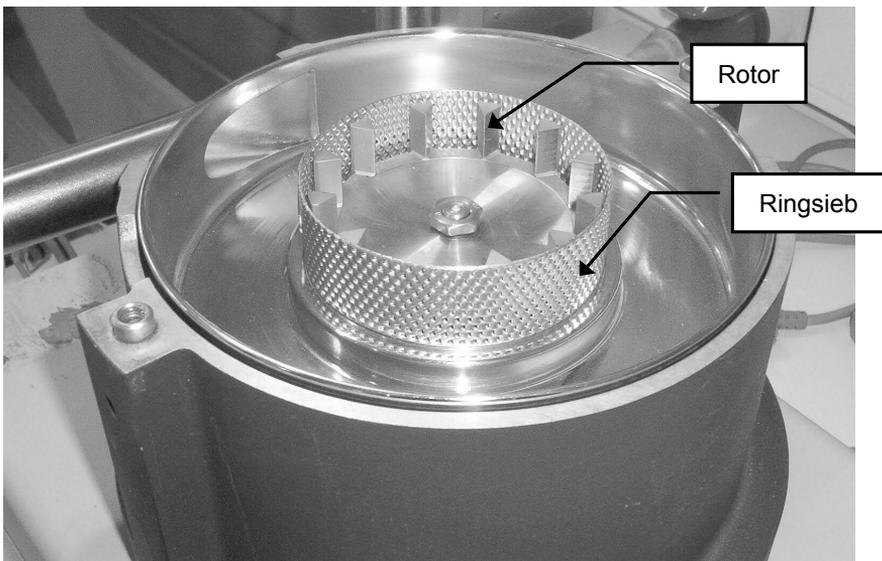


Abb. 9.4: Zerkleinerung durch Prall- und Scherwirkung zwischen feststehendem Sieb und Rotor in der Zentrifugalmühle

Während des Mahlvorgangs muss permanent flüssiger Stickstoff nachgefüllt werden, da das beim Mahlvorgang erwärmte Polymer zum Verkleben des Siebeinsatzes führen kann. Die gemahlene Probe wird aus dem Auffanggefäß in eine Glasschale um-

gefüllt und zur Entfernung der Kondensationsfeuchtigkeit im Trockenschrank bei 30 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Die Reinigung der Mühle (Rotor, Sieb, Auffanggefäß) erfolgt zwischen jedem Probenwechsel. Zur Säuberung werden alle Teile der Mühle gründlich mit einem Pinsel gereinigt werden. Zusätzlich wird die Mühle durch Mahlen von ca. 100 g Polymer „vorgereinigt“.

9.10 Soxhletextraktion

In die Extraktionshülse wird das Polymer eingewogen (ca. 100 mg), mit Glaswolle verschlossen und mit ca. 70 mL Lösungsmittel extrahiert (100 mL Rundkolben, 30 mL Soxhlet-Extraktor). Zum Lichtausschluss und zur schnelleren Verdampfung des Extraktionsmittels (insbesondere bei der Extraktion mit Toluol) wird die Apparatur in Aluminiumfolie verpackt.

Im Anschluss an die Extraktion wird der Extrakt in einen 100 mL Messkolben überführt und bis zur Marke aufgefüllt. Direkt vor der Messung mittels GC/MS werden 50 µL Extrakt mit 50 µL des Internen Standards CB209 [$c = 0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$] gemischt.

9.11 Extraktion im Ultraschallbad

Es werden ca. 100 mg Polymerprobe in ein Reagenzglas eingewogen und mit ca. 1 g Seesand vermischt. Das Reagenzglas wird mit 10 mL Extraktionsmittel gefüllt und mit Parafilm[®] verschlossen. Es kann eine Quellzeit (z.B. über Nacht) durchgeführt werden. Das Reagenzglas wird im Ultraschallbad für die Dauer der Extraktionszeit extrahiert.

Bei mehreren Zyklen wird der Extrakt in einen Messkolben (100 mL) überführt und die Extraktion wiederholt. Nach abgeschlossener Extraktion werden die Extrakte vereinigt und der Messkolben auf 100 mL aufgefüllt. Vor der Messung wird falls notwendig ein Aliquot der Probe im Verhältnis 1:10 mit Toluol verdünnt und 50 µL des verdünnten Extraktes mit 50 µL des Internen Standards CB209 [$c = 0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$] gemischt.

9.12 Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE)

Parameter	Verwendete Einstellung
Vorheizzeit	0 sec
Nachspülzeit	120 sec
Druck	100 bar
Probenmenge	100 mg (gemischt mit Seesand)
Extraktionshülse	10 x 38 mm
Extraktionszelle	5 mL

Nach abgeschlossener Extraktion werden die Extrakte in einen 50 mL-Messkolben überführt und mit Toluol auf 50 mL aufgefüllt. Vor der Messung wird ein Aliquot der Probe im Verhältnis 1:10 mit Toluol verdünnt und 50 μL des verdünnten Extraktes mit 50 μL des Internen Standards CB209 [$c = 0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$] gemischt.

9.13 Minikieselgelsäule

5 mL des Polymerextraktes werden auf die trockene Kieselgelsäule (s. Abb. 9.5) gegeben und die ersten 1 bis 2 mL Filtrat verworfen. 50 μL des Filtrats werden mit 50 μL Internem Standard CB209 ($c = 0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$) versetzt und mittels GC/MS vermessen.

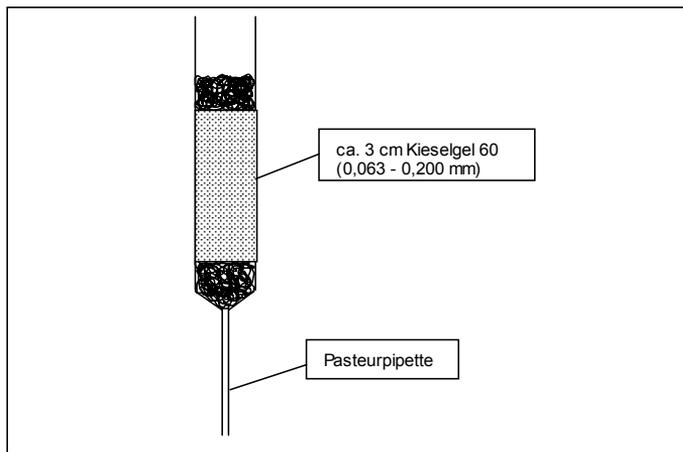


Abb. 9.5: Minikieselgelsäule: schematische Darstellung

9.14 Emissionsmessungen

9.14.1 Probenahme über PU-Schäume

Für die Probenahme werden die PBDE durch einen konstanten Luftstrom über Adsorption an Polyurethanschaum (PU-Schaum) angereichert. Die Herstellung der PU-Schäume erfolgt aus speziellen PU-Schaum-Matten (GA 3035, Fa. Derenda) unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff durch Ausstechen mit Hilfe eines Korkbohrers. Die Reinigung der PU-Schäume erfolgt durch Soxhletextraktion unter Verwendung von Toluol (3 h) und Aceton (2 x 2 h) als Extraktionsmittel. Die PU-Schäume werden zur Probenahme in Glasrohre (Länge: ca. 25 cm, Innendurchmesser: 12 mm) überführt. Die Extraktion der PU-Schäume nach der Probenahme (4 h mit 70 mL Toluol) erfolgt nach Zugabe von 100 μL des Internen Standards $^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE ($c = 1 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$). Die Soxhletapparatur (inklusive der Extraktionshülse) wird mit Aceton (2 h) und Toluol (2 h) vorgereinigt. Der Extrakt wird am Rotationsverdampfer auf 1 mL eingedunstet und mittels GC/MS (s. Kap. 4) untersucht.

Vor jeder neuen Beladung der Emissionsprüfkammern wird ein Blindwert genommen, indem die unbeladene Emissionsprüfkammer über eine typische Luftprobenahmedauer (14 Tage bzw. 1 bis 3 Tage) mit einem PU-Schaum beprobt wird.

Zur Überprüfung, ob der Analyt quantitativ auf den PU-Schaum gesammelt wurde, wird eine Durchbruchkontrolle (ein zweiter PU-Schaum nach dem eigentlichen Probenahmeschaum) mitgeführt, extrahiert und vermessen. Bei den Messungen unter Temperaturerhöhung wird dieser zweite PU-Schaum an das Ende des Probenahmerohrs geschoben, um einen PBDE-Verlust durch die Erwärmung des PU-Schaums zu vermeiden.

9.14.2 0,023 m³-EPK (s. Abb. 9.6)

Wandmaterial und -fläche	Glas; ca. 0,37 m ²
Temperatur	23 °C, Manteltemperierung in Klimakammer
Relative Luftfeuchtigkeit	50 %
Luftversorgung	Reinstluft Ultrafilter Oilfreepac zur Abscheidung von Feuchtigkeit, flüchtigen organischen Stoffen (VOC) und Staub, bestehend aus Vorfilter (Staub- und Aerosolabscheidung), Lufttrocknung (Kieselgel), Aktivkohlepatrone, Feinfilter und Nachfilter (Abscheidegrad 99,99999 %); Mischbefeuchter aus trockenem und feuchten Luftstrom
Volumenstrom	0,12 m ³ h ⁻¹
Luftwechsel	5 h ⁻¹
Luftprobenahmedauer	14 Tage
Probenahmevolumen	ca. 30 m ³ , Messung mittels Gaszähluhr

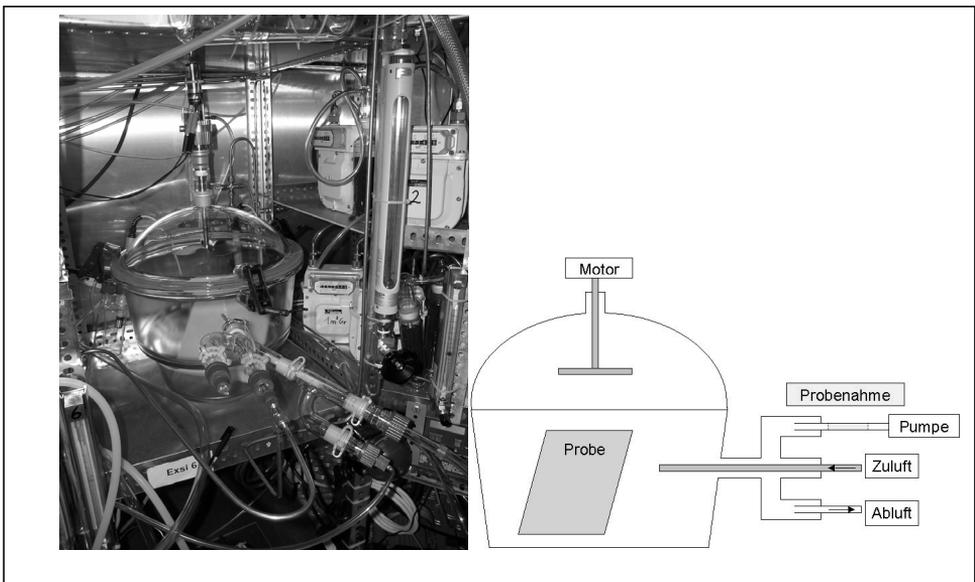


Abb. 9.6: 0,023 m³-Emissionsprüfkammer-Apparatur in der Klimakammer und als schematische Darstellung

9.14.3 0,0007 m³-EPK (Purge-and-trap, 500 mL Vierhalskolben) (s. Abb. 9.7)

Wandmaterial und -fläche	Glas; ca. 0,03 m ²
Temperatur	Raumtemperatur (ca. 23 °C) bzw. 40 °C oder 60 °C (Heizhaube über Temperaturregler) s. Abb. 9.
Luftversorgung	N ₂ -Flasche
Volumenstrom	0,03 m ³ h ⁻¹
Luftwechsel	43 h ⁻¹
Luftprobenahmedauer	ein bis drei Tage
Probenahmevermögen	1 bis 2 m ³ , Messung mittels Gaszählrohr

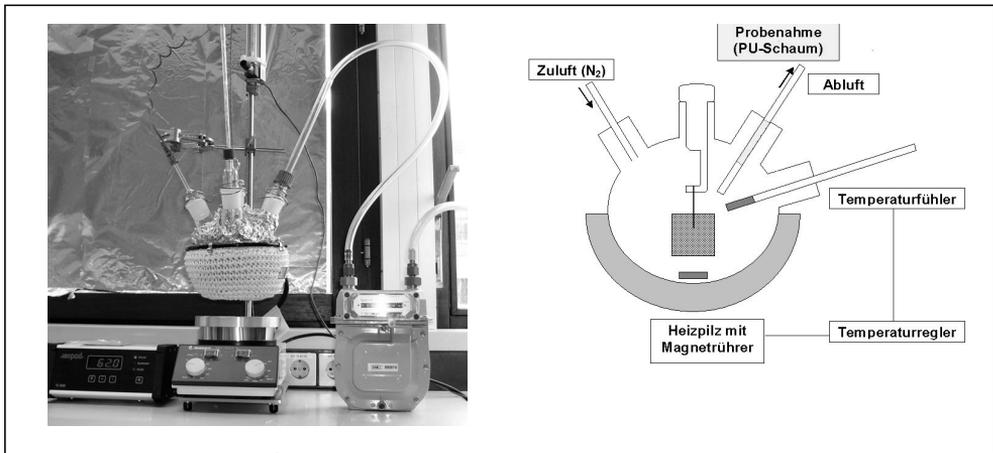


Abb. 9.7: 0,0007 m³-EPK: Aufbau und schematische Zeichnung

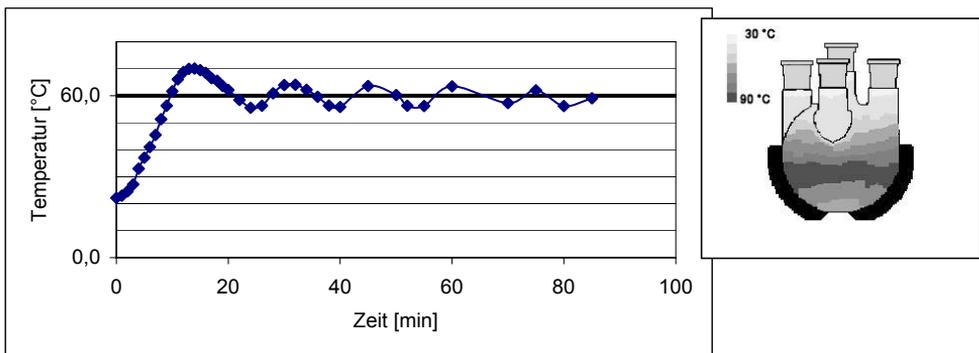


Abb. 9.8: Temperatur-Zeit-Profil (nach dem Anschalten des Reglers, Solltemperatur: 60 °C) und Temperaturverteilung an der Glasoberfläche des Vierhalskolbens (Solltemperatur 60 °C)

9.14.4 0,009 m³-EPK mit UV-Licht-Bestrahlung (s. Abb. 9.9)

Wandmaterial und -fläche	Glas; ca. 0,2 m ²
Temperatur	23 °C, Manteltemperierung in Klimakammer
Relative Luftfeuchtigkeit	50 %
Luftversorgung	Reinstluft s. Kap. 9.14.2
Volumenstrom	0,115 m ³ h ⁻¹
Luftwechsel	13 h ⁻¹
Luftprobenahmedauer	14 Tage
Probenahmevolumen	30 m ³ , Messung mittels Gaszähluhr
UV-Lampe	2 mal TL-D 15W/05 Fa. Phillips

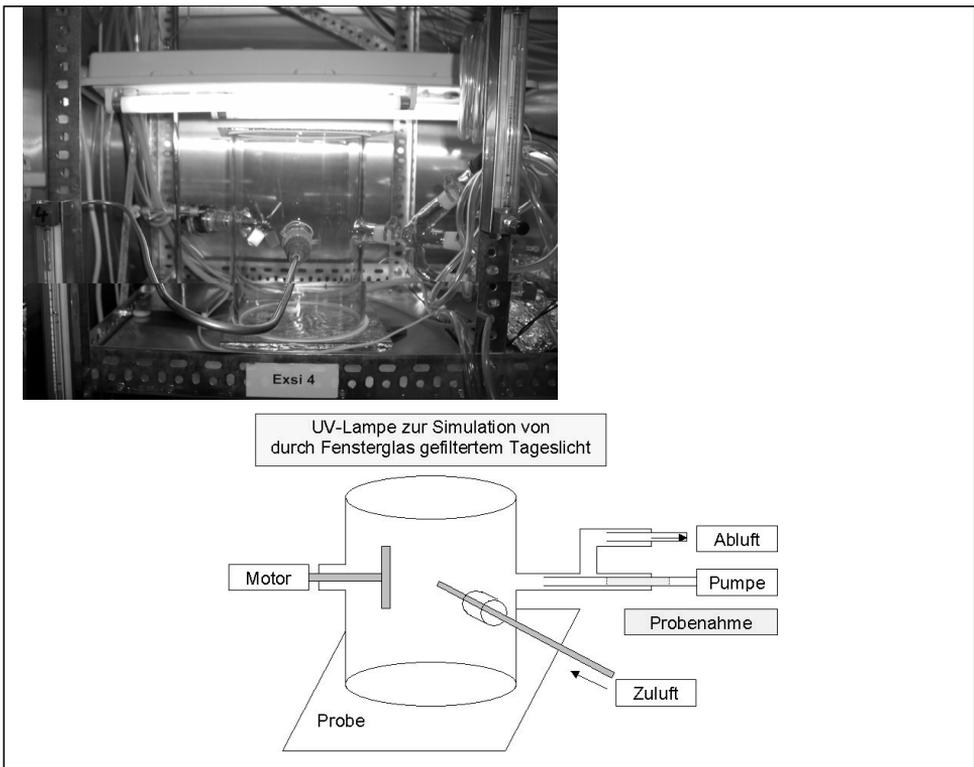


Abb. 9.9: 0,009 m³-EPK mit UV-Licht-Bestrahlung in der Klimakammer und als schematische Darstellung

10 Literaturverzeichnis

- Akutsu, K. 2003**; Kitagawa, M.; Nakazawa, H.; Makino, T.; Iwazaki, K.; Oda, H.; Hori, S.; Time-trend (1973 - 2000) of polybrominated diphenyl ethers in Japanese mother's milk; *Chemosphere*, 53, 645 - 654
- Alaee, M. 2003**; Arias, P.; Sjödin, A.; Bergman, A.; An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release; *Environmental International*, 29, 683 - 689
- Altwaiq, A. 2003**; Wolf, M.; van Eldik, R.; Extraction of brominated flame retardants from polymeric waste material using different solvents and supercritical carbon dioxide; *Analytica Chimica Acta*, 491, 111 - 123
- Ankarberg, E. 2001**; Fredriksson, A.; Jakobsson, E.; Eriksson, P.; Increased susceptibility to adult flame retardant exposure (PBDE 99) in mice neonatally exposed to nicotine; *Proceedings of the second international workshop on brominated flame retardants*, 14. - 16. Mai 2001, Stockholm, Schweden 233 - 235
- Arias, P. 2001**; Brominated Flame Retardants - An overview; *The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants*, 14. - 16. Mai 2001, Stockholm
- ASTM D 4674 - 02a 2005**; Standard Practice for Accelerated Testing for Color Stability of Plastics Exposed to Indoor Office Environments; *Annual Book of ASTM Standards Vol 08.02*, 163 - 170
- ASTM G 151 - 00 2005**; Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources; *Annual Book of ASTM Standards Vol 14.04*, 606-616
- ASTM G 154 - 00a 2005**; Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials; *Annual Book of ASTM Standards Vol 14.04*, 632 - 641
- Akins, P. W. 1990**; *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim
- ATSDR 2004**; Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers; U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles
- Ballschmiter, K. 1980**; Zell, M.; Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 302, 20 - 31
- Beard, A. 2002**; Flammenschutzmittel in der Diskussion - Verbraucherschutz, Brandsicherheit und Umweltschutz; *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 8 (1), 6 - 8
- BedGegstV**; Bedarfsgegenstände-Verordnung, vom 10. April 1992, BGBl. I S. 866, zuletzt geändert am 13. Juli 2005
- Bergman, A. 2001**; Örn, U.; Polybrominated Flame Retardants - a Threat ?; *DIOXIN2001*, Organohalogen compounds, 50, 13 - 20
- Bezares-Cruz, J. 2004**; Jafvert, C.T.; Hua, I.; Solar Photodecomposition of Decabromodiphenyl Ether: Products and Quantum Yield; *Environmental Science and Technology*, 38 (15), 4149 - 4156

- BGIA 2005**; Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften (GESTIS) Stoffdatenbank,; www.hvbg.de
- Birnbaum, L.S. 2004**; Staskal, D.F.; Brominated Flame Retardants: Cause for Concern ?; Environmental Health Perspectives, 112 (1), 9 - 17
- Björklund, J. 2003**; Tollbäck, P.; Östman, C.; Mass spectrometric characteristics of decabromodiphenyl ether and the application of isotopic dilution in the electron capture negative ionization mode for the analysis of polybrominated diphenyl ethers; Journal of Mass Spectrometry, 38, 394 - 400
- Bocio, A. 2003**; Llobet, J.M.; Domingo, J.L.; Corbella, J.; Teixidó, A.; Casas, C.; Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet; Journal of Agriculture and Food Chemistry, 51, 3191 - 3195
- Bon Hong, H. 2004**; Woo Choe, J.; Nam Ham, Y.; Analysis of polybrominated biphenyl ether in silicone and EPDM rubber ; DIOXIN2004, Berlin, Deutschland, Organohalogen compounds 66, 1629 - 1632
- Branchi, I. 2003**; Capone, F.; Alleva, E.; Costa, L.G.; Polybrominated Diphenyl Ethers: Neurobehavioral Effects Following Developmental Exposure; NeuroToxicology, 24, 449 - 462
- Brittain, R. 2004**; Fast, Sensitive, and Selective Determination of Polybrominated Diphenylethers by Tandem Mass Spectrometry; Varian, GC/MS, Application Note, 75, September 2004
- BSEF 2000**; An introduction to Brominated Flame Retardants; Bromine Science an Environmental Forum, 19.10.2000
- ChemVerbV**; Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalienverbotsverordnung), vom 13. Juni 2003, BGBl. I S. 867, zuletzt geändert am 21. Juni 2005, BGBl. I S. 1666
- Covaci, A. 2003**; Voorspoels, S.; de Boer, J.; Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples - a review; Environment International 29, 735 - 756
- Da Rosa, M.B. 2003**; Krüger, H.U.; Thomas, S.; Zetzsch, C.; Photolytic debromination and degradation of decabromodiphenyl ether, an exploratory kinetic study in toluene; Fresenius Environmental Bulletin, 12 (8), 940 - 945
- DanishEPA 1999**; Brominated Flame Retardants - Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives; Danish Environmental Protection Agency, June 1999
- Danzer, B. 1997**; Riess, M.; Thoma, H.; Vierle, O.; van Eldik, R.; Pyrolysis of Plastic Containing Brominated Flame Retardants; DIOXIN1997, Organohalogen Compounds, 31, 108 - 113
- Darnerud, P.O. 2001**; Eriksen, G.S.; Johannesson, T.; Larsen, P.B.; Viluksela, M.; Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure and Toxicology; Environmental Health Perspectives, 109 (1), 49 - 68

- De Boer, J. 1998;** Robertson, L.; Dettmer, F.; Wichmann, H.; Bahadir, M.; Polybrominated diphenylethers in human adipose tissue and relation with watching television - a case study; DIOXIN1998, Stockholm, Schweden, Organohalogen Compounds, 35, 407 - 410
- De Kok, J.J. 1979;** De Kok, A.; Brinkmann, U.A.Th.; Analysis of polybrominated aromatic ethers; Journal of Chromatography, 171, 269 - 278
- De Wit, C. 2002;** An overview of brominated flame retardants in the environment; Chemosphere, 46, 583 - 624
- Dettmer, F. 2001;** Bromorganische Flammschutzmittel - Analytische Anforderungen und thermische Bildung von polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen; Dissertation an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der TU Braunschweig
- DIN 55666 1995;** Prüfung von Formaldehyd emittierenden Beschichtungen, Melaminschaumstoffen und Textilien – Bestimmung der Ausgleichskonzentration an Formaldehyd in kleinen Prüfraum
- DIN EN ISO 16000-9 2006;** Innenraumluftverunreinigungen – Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Emissionsprüfkammer-Verfahren
- DIN EN ISO 16000-10 2006;** Innenraumluftverunreinigungen – Teil 10: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen – Emissionsprüfzellen-Verfahren
- DIN EN ISO 16000-11 2006;** Innenraumluftverunreinigungen – Teil 11: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke
- Dominghaus, H. 2005;** Kunststoffe und ihre Eigenschaften; Springer Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 3-540-21410-0
- Ebert, J. 1998;** Untersuchungen zur Optimierung der Analytik der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane; Dissertation an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der TU Braunschweig
- Ebert, J. 1999;** Lorenz, W.; Bahadir, M.; Optimization of the analytical performance of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/F); Chemosphere, 39 (6), 977 - 986
- EC 2003;** European Commission; Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part I; Brüssel, Belgien, Europäische Union
- ECA-Report No. 2 1989;** Formaldehyde Emission from Wood Based Materials: Guideline for the determination of steady state concentrations in test chambers; EUR 12196 EN
- ECA-Report No. 8 1991;** Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers; EUR 13593 EN
- ECA-Report No. 13 1993;** Determination of VOCs emitted from indoor materials and products - Inter-laboratory comparison of small chamber measurements; EUR 15054 EN
- ECA-Report No. 18 1997;** Evaluation of VOC Emissions from Building Products - Solid Flooring Materials; EUR 17334 EN
- ECMA 328 2001;** Detection and measurement of chemical emissions from electronic equipment; www.ecma.ch

- EFRA 2004**; Flammenschutzmittel - Häufig gestellte Fragen; The European Flame Retardants Association, Broschüre
- ElektroG**; Elektro- und Elektronikgerätegesetz; Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten; BGBl. I 762, vom 16. März 2005
- Eriksson, J. 2001**; Jakobsson, E.; Marsh, G.; Bergmann, A.; Photo decomposition of brominated diphenylethers in methanol/water; Proceedings of the second international workshop on brominated flame retardants, 14. - 16. Mai 2001, Stockhol, Schweden, 203 - 206
- Eriksson, P. 2001**; Jakobsson, E.; Fredriksson, A.; Brominated Flame Retardants: A Novel Class of Developmental Neurotoxicants in Our Environment; Environmental Health Perspectives, 109 (9), 903 - 908
- Funk, W. 1992**; Dammann, G.; Donnevert, G.; Qualitätssicherung in der analytischen Chemie; ISBN 3-527-28291-2
- Gärtner, F. 2003**; Fluoreszenzkollektoren und UV-Adsorber aus PMMA, Examensarbeit Universität Duisburg
- GefahrstoffV**; Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung) vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758)
- Geißler, M. 2005**; Qualitative und quantitative Analyse von bromierten Flammenschutzmitteln (PBB und PBDE); GIT Labor-Fachzeitschrift 5/2005, 394 - 395
- GfA 1999**; Analysis of Decabromodiphenyloxide blend, a HIPS plastic, the HIPS plastic containing the DecaBDPO and Sb₂O₃ and the repeatedly recycled HIPS/Sb₂O₃/DecaBDPO plastic for partially brominated Diphenylethers and 8 polybrominated Dibenzo(p)dioxin and Dibenzofuran congeners; Report 60425-001 B01, Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH für BSEF, 26. August 1999
- Goodman, P. 2004**; Robertson, C.; Skipper, R.; Allen, J.; Possible Compliance Approaches for Directive 2002/95/EC (The RoHS Directive); ERA Technology, Final Report, ERA Project 043121262
- Gouteux, B. 2005**; Alae, M.; Mabury, S.; Muir, D.; Brominated flame retardant polymers as a potential source of volatile brominated compounds; DIOXIN2005, Toronto, Canada, 490 - 493
- Hagmar, L. 2001**; Bergman, A.; Human exposure to BFRs in Europe; Proceedings of the second international workshop on brominated flame retardants, 14. - 16. Mai 2001, Stockholm, Schweden, 107 - 111
- Hamm, S. 2001**; Strickeling, M.; Ranken, P.; Rothenbacher, K.; Determination of polybrominated diphenyl ethers and PBDD/Fs during the recycling of high impact polystyrene containing decabromodiphenyl ether and antimony oxide; Chemosphere, 44, 1353 - 1360
- Hardy, M.L. 2002**; ; The toxicology of the three commercial polybrominated diphenyl oxid (ether) flame retardants; Chemosphere, 46, 757 - 777
- Hartmann, P.C. 2004**; Bürgi, D.; Giger, W.; Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air; Chemosphere, 57, 781 - 787

- Heitmann, D. 1999;** Ausgasungsverhalten elektronischer Geräte im Betrieb - Ergebnisse aus einem aktuellen Forschungsprojekt; Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Tätigkeitsbericht 1999/2, S. 1 - 7
- Hites, R.A. 2004;** Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations; *Environmental Science and Technology*, 38 (4), 945 - 956
- Horn, W. 2003;** Jann, O.; Wilke, O.; Suitability of small environmental chambers to test the emission of biocides from treated materials into the air; *Atmospheric Environment*, 37, 5477 - 5483
- Hosaka, A. 2005;** Watanabe C.; Tsuge, S.; Rapid Determination of Decabromodiphenyl Ether in Polystyrene by Thermal Desorption-GC/MS; *Analytical Science*, 21, 1145 - 1147
- Hua, I. 2003;** Kang, N.; Jafvert, C.T.; Fabrega-Duque, J.R.; Heterogeneous photochemical reactions of decabromodiphenyl ether; *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (4), 798 - 804
- Huber, S. 2001;** Ballschmiter; Characterisation of five technical mixtures of brominated flame retardants; *Fresenius J Anal Chem*, 371, 882 - 890
- Huber, W. 2001;** Modifikation von DIN 32645 zur Bestimmung der Nachweis- und Erfassungsgrenze; *GIT Labor-Fachzeitschrift*, 12, 1308 f.
- Hyötyläinen, T. 2002;** Hartonen, K.; Determination of brominated flame retardants in environmental samples; *Trends in analytical chemistry*, 21 (1), 13 - 29
- Ikonomou, M.G. 2002;** Rayne, S.; Addison, R.F.; Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants, Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000; *Environmental Science and Technology*, 36 (9), 1886 - 1892
- Imai, T. 2003;** Hamm, S.; Rothenbacher, K.; Comparison of the Recyclability of Flame-Retardend Plastics; *Environmental Science and Technology*, 37, 652 - 656
- ISO 4892-3 1995;** Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources - Part 3: Fluorescent UV Lamps
- Jann, O. 1999;** Wilke, O.; Walther, W.; Ullrich, D.; Entwicklung eines standardisierbaren Prüfverfahrens zur Bestimmung des Eintrages von Holzschutzmittel-Wirkstoffen aus behandeltem Holz, Altholz und daraus hergestellten Holzwerkstoffen in die Luft; UBA-Texte Nr. 51/1999, Förderkennzeichen 226 06 003, Umweltbundesamt
- Jann, O. 1999a;** Wilke, O.; Brödner, D.; Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Ermittlung der Emission flüchtiger organischer Verbindungen aus beschichteten Holzwerkstoffen und Möbeln; UBA-Texte Nr. 74/1999, Förderkennzeichen 295 44 512/02, Umweltbundesamt
- Jann, O. 1999b;** Wilke, O.; Investigations on the emission behaviour of SVOC and POM from indoor materials for the example of wood preservative agents and other low volatile substances; *Proceeding, Indoor Air 1999*
- Jann, O. 2002;** Wilke, O.; Möglichkeiten und Grenzen bei der Bestimmung von SVOC-Emissionen aus Materialien und Produkten; *VDI-Berichte 1656*, 2002
- Jay, K. 1997;** Stieglitz, L.; Interferences in the Analysis of Mixed Halogenated Dibenzofurans with Diphenyl Ethers; *Chemosphere*, 35 (6), 1127 - 1231

- Jenkner, H. 1983;** Brandschutzausrüstung für Thermoplaste; Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Herausg. R. Gächter, H. Müller, Carl Hanser Verlag, München, Wien
- Kemmlein, S. 2000;** Polybromierte Flammschutzmittel: Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Belastungssituation ausgewählter Umweltkompartimente; Dissertation, Technische Universität Berlin, ISBN 3-89820-128-7
- Kemmlein, S. 2003;** Hahn, O.; Jann, O.; Emission von Flammschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern; UBA-Texte Nr. 55/2003, Förderkennzeichen 299 65 321, Umweltbundesamt
- Kemmlein, S. 2003a;** Herzke, D.; Law, R.J.; BFR - governmental testing programme; Environment International 29, 781 - 792
- Kemmlein, S. 2003b;** Hahn, O.; Jann, O.; Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials; Atmospheric Environment, 37, 5485 – 5493
- Kemmlein, S. 2005;** Bergmann, M.; Jann, O.; Probenaufbereitungs- und Analyseverfahren für Flammschutzmittel (Pentabrodiphenylether, Octabromdiphenylether) in Erzeugnissen; UBA-Texte Nr. 23/2005, Förderkennzeichen 202 67 300, Umweltbundesamt, ISSN 0722-186X
- Kettrup, A.;** Schnelle, J.; Weich-PVC-Recycling Analyseverfahren zur Produkt- und Prozessbewertung; BayFORREST-Forschungsvorhaben F160
- Klusmeier, W. 1988;** Voegler, P.; Ohrbach, K.H.; Weber, H.; Kettrup, A.; Thermal decomposition of decabromodiphenyl ether; Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 13, 277 - 285
- Knoth, W. 2002;** Mann, W.; Meyer, R.; Nebhuth, J.; Polybrominated diphenylether in house dust; Organohalogen compounds, 58, 213- 216
- Konstantinov, A. 2005;** Arsenaault, G.; Chittim, B.; McAlees, A.; McCrindle, R.; Potter, D.; Tashiro, C.; Yeo, B.; Identification of Minor Components in a DE-71TM Technical Penta-BDE Mix Using ¹H-NMR and GC/MS; DIOXIN2005, Toronto, Canada, EMG - Brominated Flame Retardants S. 423
- Korytar, P. 2005;** Covaci, A.; de Boer, J.; Gelbin, A.; Brinkmann, U.; Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns; Journal of Chromatography A, 1065, 239 - 249
- Lahl, U. 1991;** Wilken, M.; Wiebe, A.; Polybromierte Diphenylether in der Müllverbrennung; Müll und Abfall, 2, 83 - 87
- Larsen, E. 1988;** Ecker, E.L.; Thermal Stability of Fire Retardants: V. Decomposition of Haloalkyl Phosphates under Polyurethan Processing Conditions; Journal of Fire Sciences, 6, 363 - 379
- Leisewitz, A. 2000;** Schwarz, W.; Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel, Band I: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht; UBA-Texte Nr. 26/01, Förderkennzeichen 204 08 542 (alt), 297 44 542 (neu), Umweltbundesamt
- Leisewitz, A. 2000a;** Schwarz, W.; Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel, Band II: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte - anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen; UBA-Texte Nr. 26/01, Förderkennzeichen 204 08 542 (alt), 297 44 542 (neu), Umweltbundesamt

- Leonards, P.E.G. 2001;** Santillo, D.; Brigden, K.; van der Veen, I.; Hesselingen, J.; de Boer J. ; Brominated flame retardants in office dust samples; Proceedings of the second international workshop on brominated flame retardants, 14. - 16. Mai 2001, Stockholm, Schweden, 299 - 302
- Li, K. 2003;** Landriault, M.; Fingas, M.; Llompart, M.; Accelerated solvent extraction (ASE) of environmental organic compounds in soil using a modified supercritical fluid extractor; Journal of Hazardous Materials, 102, 93 - 104
- Loock, F. 1993;** Lampe, T.; Bahadir, M.; Examination of the emission of (semi-)volatile organic compounds from polymer materials used as interior trim materials in automobiles; Fresenius J Anal Chem, 347, 280 – 285
- Lorenz, W. 1993;** Bahadir, M.; Recycling of flame retardants containing printed circuits: A study of the possible formation of polyhalogenated dibenzodioxins/-furans; Chemosphere, 26 (12), 2221 - 2229
- Maeurer, A. 2002;** Wolz, G.; Schlummer, M.; Luck, T.; Knauf, U.; Kippenhahn, R.; Verfahren zur Trennung und Rückgewinnung von Zielpolymeren und deren Additiven aus einem polymerhaltigen Material; Europäisches Patentblatt, 20020417, ISSN 0170-9305
- Marsh, G. 2004;** Athanasiadou, M.; Bergman, A.; Asplund, L.; Identification of Hydroxylated and Methoxylated Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Sea Salomon (*Salmo salar*) Blood; Environmental Science and Technology, 38 (1), 10 - 18
- McDonald, T.A. 2002;** A perspective on the potential health risks of PBDEs; Chemosphere, 46, 745 - 755
- Meerts, I.A.T.M. 2000;** van Zanden, J.J.; Lujiks, E.A.C.; van Leeuwen-Bol, I.; Marsh, G.; Bergman, A.; Jakobsson, E.; Brouwer, A.; Potent Compentive Interactions of Some Brominated Flame Retardants and Related Compounds with Human Transthyretin in Vitro; Toxicological Science, 56, 95 - 104
- Meerts, I.A.T.M. 2001;** Letcher, R.J.; Hoving, S.; Marsh, G.; Bergman, A.; Lemmen, J.G.; van der Burg, B.; Brouwer, A.; In Vitro Estrogenicity of Polybrominated Diphenyl Ethers, Hydroxylated PBDEs, and Polybrominated Biphenyl A Compounds; Environmental Health Perspectives, 109 (4), 399 - 407
- Mill, T. 1985;** Mabey, W.; Photochemical transformations; Environmental Exposure from Chemicals, Volume 1, Edited by W.B. Neely and G.E. Blau, CRC Press
- Möller, A. 2003;** Wensing, M.; Pflaumbaum, W.; Blome, H.; Untersuchung von Emissionen aus Bürogeräten; Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 63 (3), 71 – 78
- Moriske, H.-J. 2001;** Salthammer, T.; Wensing, M.; Klar, A.; Meinschmidt, P.; Pardemann, J.; Riemann, A.; Schwampe, W.; Neue Untersuchungsergebnisse zum Phänomen „Schwarze Wohnungen“; Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 61 (9), 387 - 394
- Nenkov, G.; 2003;** Bogdanzaliev, T.; Stoyanov, A.; Kabaivanov, W.; Alterung von Copolymeren, die Ketogruppen enthalten; Angewandte Molekulare Chemie 114 (1), 25 - 33
- Noren, K. 2000;** Meironyte, D.; Certain organochlor and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20 - 30 years; Chemosphere, 40, 1111 - 1123

- Norgueiras, M. 2004;** Castejón, D.; von der Recke, R.; Melcher, J.; Martínez, A.; Vetter, W.; Gas chromatographic study of technical diphenyl ether penta-, octa- and decabromo derivatives; *Fresenius Envir Bull*, 13 (1), 3 - 9
- Norris, J.M. 1975;** Kociba, R.J.; Schwetz, B.A.; Rose, J.Q.; Humiston, C.G.; Jewett, G.L.; Gehring, P.J.; Mailhes, J.B.; Toxicology of Octabromobiphenyl and Decabromodiphenyl Oxide; *Environmental Health Perspectives*, 11, 153 - 161
- Norström, A. 1976;** Andersson, K.; Rappe, C.; Major Components of some Brominated Aromatics Used as Flame Retardants; *Chemosphere*, 5 (4), 255 - 261
- NTP 1986;** Toxicology and Carcinogenesis Studies of Decabromodiphenyl oxide (CAS No. 1163-19-5) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Feed Studies); Research Triangle Park, North Carolina, US Department of Health and Human Services, National Toxicology Program, NTP Technical Report Series No. 309
- Nylund, K. 1992;** Asplund, L.; Jansson, B.; Jonsson, P.; Litzen, K.; Sellström, U.; Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge; *Chemosphere*, 24 (12), 1721 - 1730
- Oberbach, K. 2004;** Saechtling Kunststoff Taschenbuch, Hanser, 29.Ausgabe, ISBN 3-446-22670-2
- OECD 1995;** US and European Producers of Selected Brominated Flame Retardants; Voluntary Industry Commitment covered under OECD's Risk Reduction Programme; <http://www.oecd.org/dataoecd/2/62/1944496.pdf>
- OENORM ENV 13419-1 1999;** Building products - Determination of the emission of volatile organic compounds - Part 1: Emission test chamber method; Ausgabe 1999-11-01; Beuth Verlag
- Ohta, S. 2002;** Ishizuka, D.; Nishimura, H.; Nakao, T.; Aozasa, O.; Shimidzu, Y.; Ochiai, F.; Kida, T.; Nishi, M.; Miyata, H.; Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables, and meats and levels in human milk of nursing women in Japan; *Chemosphere* 46, 689 - 696
- Ökotest 2005;** Jahrbuch 2005; Der große Einkaufsratgeber Kleinkinder; S. 186 - 189
- Palm, W.U. 2004;** Kopetzky, R.; Sossinka, W.; Ruck, W.; Zetzsch, C.; Photochemical Reactions of brominated Diphenylethers in Organic Solvents and Adsorbed on Silicon Dioxide in Aqueous Suspension; *DIOXIN2004*, Berlin, Deutschland, Organohalogen compounds 66, 4104 - 4109
- Pöhlein, M. 2005;** Llopis, A.; Wolf, M.; van Eldik, R.; Rapid identification of RoHS-relevant flame retardants from polymer housings by ultrasonic extraction and RP-HPLC/UV; *Journal of Chromatography A*, 1066, 111 - 117
- Pöhlein, M. 2004;** Müller, B.; Wolf, M.; van Eldik, R.; Vergleich von Thermodesorption und Soxhlet-Extraktion für die GC/MS-Bestimmung von Kunststoffadditiven; *GIT Labor-Fachzeitschrift* 8/2004, 754 - 758
- Preiß, A. 2005;** Elend, M.; Geller, A.M.; Liu, Q.; Krüger, H.U.; Zetzsch, C.; Analysis of Octabrominated Diphenylether DE-79 by ¹HNMR, UV Spectra and photolytic transformation; *DIOXIN2005*, Toronto, Canada, EMG - Brominated Flame Retardants S. 462 - 466

- Prevedouros, K. 2004;** Jones, K.C.; Sweetman, A.J.; Estimation of the Production, Consumption, and Atmospheric Emissions of Pentabrominated Diphenyl Ether in Europe between 1970 and 2000; *Environmental Science and Technology*, 38 (12), 3224 - 3231
- RA DECA-BDE 2002;** European Chemicals Bureau, European Commission, Joint Research Centre; Risk Assessment Report: Bis(Pentabromophenyl) ether, CAS No. 1163-19-5, EINECS No. 214-604-9; Volume 17
- RA OCTA-BDE 2003;** European Chemicals Bureau, European Commission, Joint Research Centre; Risk Assessment Report: Diphenyl ether, octabromo derivate, CAS No. 32536-52-0, EINECS No. 251-087-9; Volume 16
- RA PENTA-BDE 2000;** European Chemicals Bureau, European Commission, Joint Research Centre; Risk Assessment Report: Diphenyl ether, pentabromo derivate, CAS No. 32534-81-9, EINECS No. 251-084-2; Volume 5
- Rahman, F. 2001;** Langford, K.H., Scrimshaw, M.D.; Lester, J.N.; Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants; *The Science of the Total Environment*, 275, 1 - 17
- Rayne, S. 2003;** Ikonomou; Predicting gas chromatographic retention times for the 209 polybrominated diphenyl ether congeners; *Journal of Chromatography*, 1016, 235 - 248
- Richter, H. 1997;** Lorenz, W.; Bahadir, M.; Examination of organic and inorganic xenobiotics in equipped printed circuits; *Chemosphere*, 35 (1/2), 169 - 179
- Richtlinie 2003/11/EG** des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether); *Abl. L 042* vom 15.02.2003, S. 45
- Riess, M. 1998;** Ernst, T.; Biermann, G.; van Eldik, R.; Extraktion thermoplastischer flammgeschützter Kunststoffe mit ASE; *GIT Labor-Fachzeitschrift* 10/98, 1008 - 1009
- Riess, M. 1998a;** Ernst, T.; Popp, R.; Schubert, Th.; Thoma, H.; Vierle, O.; Ehrenstein, G.W.; van Eldik, R.; Analysis of flame retarded polymers and recycling materials; *DIOXIN1998*, Stockholm, Schweden, *Organohalogen Compounds*, 35, 443 - 446
- Riess, M. 1998b;** van Eldik, R.; Identification of brominated flame retardants in polymeric materials by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet detection; *J of Chromatography A*, 827, 65 - 71
- Riess, M. 1999;** Entwicklung chromatographisch-spektroskopischer Methoden zur Bewertung flammgeschützter Kunststoffe; Dissertation an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg
- Riess, M. 2000;** Ernst, T.; Popp, R.; Müller, B.; Thoma, H.; Vierle, O.; Wolf, M.; van Eldik, R.; Analysis of flame retarded polymers and recycling materials; *Chemosphere* 40, 937 - 941
- Riess, M. 2000a;** Thoma, H.; Vierle, O.; van Eldik, R.; Identification of flame retardants in polymers using curie point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 53, 135 - 148

- RoHS**; Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten; Abl. L037 vom 13.02.2003, S. 19
- Römpp 2005**; www.roempp.com
- RPA 2002**; Risk & Policy Analysts Limited, Norfolk, GB; Octabromodiphenyl ether - Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks; Final report, Juni 2002, prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs
- Schlummer, M. 2005**; Brandl, F.; Mäurer, A.; van Eldik, R.; Analysis of flame retardant additives in polymer fractions of waste of electric and electronic equipment (WEEE) by means of HPLC-UV/MS and GPC-HPLC-UV; J of Chromatography A, 1064, 39 - 51
- Schoknecht, U. 2003**; Wegner, R.; Horn, W.; Jann, O.; Emission of Biocides from Treated Materials; Environmental Science and Pollution Research, 10 (3), 154 - 161
- Sellström, U. 1998**; Söderström, G.; de Wit, C.; Tysklind, M.; Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (DeBDE); DIOXIN1998, Organohalogen compounds, 35, 447 - 450
- Sieveritz, A. 2005**; Brittain, R.; Schnelle, empfindliche und selektive Bestimmung von mehrfach bromierten Diphenylethern; GIT Labor-Fachzeitschrift 3/2005, 226 - 229
- Sinkkonen, S. 2004**; Rantalainen, A.L.; Paasivirta, J.; Lahtipera, M.; Polybrominated methoxy diphenyl ethers (MeO-PBDEs) in fish and guillemot of Baltic, Atlantic and Arctic environments; Chemosphere, 56 (8), 767 - 775
- Sjödin, A. 1997**; Bergman, A.; Jakobsson, E.; Kierkegaard, A.; Marsh, G.; Sellström, U.; Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the commercial product Bromkal 70-5 DE; DIOXIN1997, Indianapolis, USA
- Sjödin, A. 1998**; Jakobsson, E.; Kierkegaard, A.; Marsh, G.; Sellström, U.; Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE; J of Chromatography A, 822, 83 - 89
- Sjödin, A. 1999**; Thuresson, K.; Hagmar, L.; Klasson-Wehler, E.; Bergman, A.; Occupational exposure to polybrominated diphenyl ethers at dismantling of electronics - Ambient air and human serum analysis; DIOXIN1999, Organohalogen compounds, 43, 447 - 451
- Sjödin, A. 1999a**; Hagmar, L.; Klasson-Wehler, E.; Kronholm-Diab, K.; Jakobsson, E.; Bergman, A.; Flame Retardant Exposure: Polybrominated Diphenyl Ethers in Blood from Swedish Workers; Environmental Health Perspectives, 107 (8), 643 - 648
- Sjödin, A. 2001**; Carlsson, H.; Thuresson, K.; Sjölin, S.; Bergman, A.; Östmann, C.; Flame Retardants in Indoor Air at an Electronic Recycling Plant and at Other Work Environments; Environmental Science and Technology, 35, 448 - 454
- Söderström, G. 2004**; Sellström, U.; de Wit, C.; Tysklind, M.; Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (DeBDE); Environmental Science and Technology, 38 (1), 127 - 132
- Sondack, D. 1993**; Ron, T.; Kallos, M.D.; The Characterization of polybrominated diphenyl ether; Advances in Organobromine Chemistry II. Proceedings of Organobrom '93, Jerusalem, Elsevier Science, Amsterdam

- Stenzel, J.L. 1997**; Nixon W.B.; Octabromobiphenyl oxide (OBDO): Determination of the vapour pressure using a spinning rotor gauge; Wildlife International Ltd., Project No. 439C-114
- Sundström, G. 1976**; Hutzinger, O.; Environmental Chemistry of Flame Retardants - The Composition of Bromkal 70-5 DE - a Pentabromodiphenyl ether preparation; Chemosphere, 5 (3), 187 - 190
- Takahashi, S. 2005**; Sakai, S.-i.; Watanabe, I.; An Intercalibration Study on Organobromine Compounds: Bromiated Flame Retardants and Related Dioxin-Like Compounds in Waste TV Cabinet and Animal Fat; DIOXIN2005, Toronto, Canada, Brominated Flame Retardants S. 430
- Tamade, Y. 2002**; Shibakawa, S.; Osaki, H.; Kashimoto, S.; Yagi, Y.; Sakai, S.; Takasuga, T.; A study of brominated compounds release from appliance-recycling facility; DIOXIN2002, Barcelona, Spanien, Organohalogen compounds, 55, 189 - 192
- Timmons L.L. 1988**; Brown, R.D.; Analysis of the Brominated Fire Retardant Decabromodiphenyl oxide for Low and Trace Level Impurities; Chemosphere, 17 (2), 217 - 233
- Tjärnlund, U. 1998**; Ericson, G.; Örn U.; de Wit, C.; Balk, L.; Effects of Two Polybrominated Diphenyl Ethers on Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) Exposed via Food; Marine Environmental Research, 46 (1 - 5) 107 - 112
- Torikai, A. 1995**; Kobatake, T.; Okisaki, F.; Shuyama, H.; Photodegradation of polystyrene containing flame-retardants: wavelength sensitivity and efficiency of degradation; Polymer Degradation and Stability, 50, 261 - 267
- Tysklind, M. 2001**; Sellström, U.; Söderström, G.; de Wit, C.; Abiotic transformation of polybrominated diphenylethers (PBDEs): Photolytic debromination of decabromo diphenyl ether; Proceedings of the second international workshop on brominated flame retardants, 14. - 16. Mai 2001, Stockholm, Schweden 50 - 54
- US EPA 2005**; U.S. Environmental Protection Agency, Interated Risk Information System (IRIS) <http://www.epa.gov/iris/index.html>
- Van Eldik 2000**; Wolf, M.; Müller, B.; Pöhlein, M.; Bewertung und Optimierung von Verfahren zum Recycling flammgeschützter Kunststoffe aus der Elektrotechnik; Forschungsvorhaben F 116, BayFORREST, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Erlangen Nürnberg
- Van der Veen, A.M.H. 1993**; Nater, D.A.G.; Sample preparation from bulk samples: an overview. Fuel Processing Technology 35 (1-3), 1-7
- VCCEPP OCTA 2003**; Voluntary Children's Chemical Evaluation Program Pilot (VCCEPP), Tier1 Assessment of the Potential Health Risks to Children Associated with Exposure to the Commercial Octabromodiphenyl Ether Product; ENVIRON International Cor., 03-10607A
- VCCEPP PENTA 2003**; Voluntary Children's Chemical Evaluation Program Pilot (VCCEPP), Tier1 Assessment of the Potential Health Risks to Children Associated with Exposure to the Commercial Pentabromodiphenyl Ether Product; ENVIRON International Cor., 03-10607A
- Vieth, B. 2005**; Rüdiger, T.; Ostermann, B.; Mielke, H.; Rückstände von Flammschutzmitteln in Frauenmilch aus Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von polybromierten Diphenylethern (PBDE); UBA-Texte, Förderkennzeichen 20261218-03, Umweltbundesamt

- Wang, D. 2005;** Cai, Z.; Jiang, G.; Leung, A.; Wong, M.H.; Wong, W.K.; Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility; *Chemosphere*, 60, 810 - 816
- Watanabe, I. 2003;** Sakai, S.-i.; Environmental release and behavior of brominated flame retardants; *Environmental International*, 29, 665 - 682
- WEEE;** Richtlinie 2002/96/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 2003 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte; *Abl. L 37* vom 13.02.2003, S. 24
- Wellington 2005;** Fa. Wellington Laboratories; Polybrominated Diphenyl Ethers; Technical Mixtures; *Wellington Reporter*, June 10 2005
- Wensing, M. 2004;** Uhde, E.; Salthammer, T.; Kunststoffadditive im Innenraum - Flammschutzmittel und Weichmacher; *Handbuch für Bioklima und Lüfthygiene*, Turowski, E.; Moriske; Loseblattsammlung, ISBN 3-609-72580-X, 13. Erg. Lfg.
- Whitlock, J.P. 1993;** Mechanistic Aspects of Dioxin Action; *Chem. Res. Toxicol.*, 6, 754 - 763
- WHO 1994;** Environmental Health Criteria 162, Brominated health criteria; ISBN 92 4 157162 4
- Wichmann, H. 2002;** Sprenger, R.; Dettmer, F.; Schmidt-Nädler, C., Bahadir, M.; Wert- und Schadstoffpotentiale von elektronischen Bauteilen; *Fortschrittberichte VDI Reihe 15*, Nr. 239, Düsseldorf, VD Verlag, ISBN 3-18-323915-9
- Wijsekera, R. 2002;** Halliwell, C.; Hunter, S.; Harrad, S.; A preliminary assessment of UK human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); *DIOXIN2002*, Barcelona, Spanien, Organohalogen compounds, 55, 239 - 242
- Wilford, B.H. 2005;** Shoeib, M.; Harner, T.; Zhu, J.; Jones, K.C.; Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Dust in Ottawa, Canada: Implications for Sources and Exposure; *Environmental Science and Technology*, 39, 7027 - 7035
- Wilford, B.H. 2003;** Thomas, G.O., Alcock, R.E.; Jones, K.C.; Anderson, D.R.; Polyurethane foam as a source of PBDEs to the environment; *DIOXIN2003*, Boston, MA, Organohalogen Compounds 60 - 65
- Wilke, O. 2003;** Jann, O.; Brödner, D.; Untersuchung und Ermittlung emissionsarmer Klebstoffe und Bodenbezüge; *UBA-Texte Nr. 27/2003*, Förderkennzeichen 298 95 308, Umweltbundesamt
- Wilke, O. 2005;** Jann, O.; Brödner, D.; Rother, I.; Comparison of different types of emission test chambers and cells regarding VOC- and SVOC-emission; *Proceeding, Indoor Air 2005*
- Wolf, M. 2000;** Riess, M.; Heitmann, D.; Schreiner, M.; Thoma, H.; Vierle, O.; van Eldik, R.; Application of a purge and trap TDS-GC/MS procedure for the determination of emissions from flame retardant polymers; *Chemosphere*, 41, 693 - 699
- Wollenberger, L. 2002;** Dinan, L.; Breitholtz, M.; Effects of brominated flame retardants on two marine copepod species, *acartia tonsa* and *nitocra spinipes*, and on the ecdysteroid-responsive *drosophila melanogaster* BII-cell-line; *DIOXIN2002*, Barcelona, Spanien, Organohalogen compounds, 57, 451 - 454

- Wong, A. 2001;** Lei, Y.D.; Alae, M.; Wania, F.; Vapor Pressure of the Polybrominated Diphenylethers; Proceedings of the second international workshop on brominated flame retardants, 14. - 16. Mai 2001, Stockholm, Schweden 195 - 197
- Zelinski, V. 1994;** Wichmann, H.; Lorenz, W.; Bahadir, M.; Chlorinated and brominated dioxins and furans in fire residues from private residences and vehicles - a comparison-; Fresenius Envir Bull, 3, 449 - 453
- Zelinski, V. 1993;** Lorenz, W.; Bahadir, M.; Brominated flame retardants and resulting PBDD/F in accidental fire residues from private residences; Chemosphere, 27 (8), 1519 - 1528
- Zitko, V. 1999;** Qualitative determination of 10,10'-Oxybisphenoxarsine and decabromodiphenyl ether in plastics; Chemosphere, 38 (3), 629 - 632
- ZVEI 1998;** Umweltinfo - Kunststoffe in der Elektrotechnik - Aspekte des Brandschutzes; Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie (ZVEI) e.V.
- Zweifel, H. 2001;** Plastics additives handbook; Verlag Hanser, München, ISBN 3-446-19579-3

11 Anhang

11.1 Nummerierung der PBDE nach BALLSCHMITER 1980

Nummer	Struktur
<i>Monobromdiphenylether (MonoBDE-Isomere)</i>	
BDE1	2-MonoBDE
BDE2	3-MonoBDE
BDE3	4-MonoBDE
<i>Dibromdiphenylether (DiBDE-Isomere)</i>	
BDE4	2,2'-DiBDE
BDE5	2,3-DiBDE
BDE6	2,3'-DiBDE
BDE7	2,4-DiBDE
BDE8	2,4'-DiBDE
BDE9	2,5-DiBDE
BDE10	2,6-DiBDE
BDE11	3,3'-DiBDE
BDE12	3,4-DiBDE
BDE13	3,4'-DiBDE
BDE14	3,5-DiBDE
BDE15	4,4'-DiBDE
<i>Tribromdiphenylether (TriBDE-Isomere)</i>	
BDE16	2,2',3-TriBDE
BDE17	2,2',4-TriBDE
BDE18	2,2',5-TriBDE
BDE19	2,2',6-TriBDE
BDE20	2,3,3'-TriBDE
BDE21	2,3,4-TriBDE
BDE22	2,3,4'-TriBDE
BDE23	2,3,5-TriBDE
BDE24	2,3,6-TriBDE
BDE25	2,3',4-TriBDE
BDE26	2,3',5-TriBDE
BDE27	2,3',6-TriBDE
BDE28	2,4,4'-TriBDE
BDE29	2,4,5-TriBDE
BDE30	2,4,6-TriBDE

Nummer	Struktur
BDE31	2,4',5-TriBDE
BDE32	2,4',6-TriBDE
BDE33	2',3,4-TriBDE
BDE34	2',3,5-TriBDE
BDE35	3,3',4-TriBDE
BDE36	3,3',5-TriBDE
BDE37	3,4,4'-TriBDE
BDE38	3,4,5-TriBDE
BDE39	3,4',5-TriBDE
<i>Tetrabromdiphenylether (TetraBDE-Isomere)</i>	
BDE40	2,2',3,3'-TetraBDE
BDE41	2,2',3,4-TetraBDE
BDE42	2,2',3,4'-TetraBDE
BDE43	2,2',3,5-TetraBDE
BDE44	2,2',3,5'-TetraBDE
BDE45	2,2',3,6-TetraBDE
BDE46	2,2',3,6'-TetraBDE
BDE47	2,2',4,4'-TetraBDE
BDE48	2,2',4,5-TetraBDE
BDE49	2,2',4,5'-TetraBDE
BDE50	2,2',4,6-TetraBDE
BDE51	2,2',4,6'-TetraBDE
BDE52	2,2',5,5'-TetraBDE
BDE53	2,2',5,6'-TetraBDE
BDE54	2,2',6,6'-TetraBDE
BDE55	2,3,3',4-TetraBDE
BDE56	2,3,3',4'-TetraBDE
BDE57	2,3,3',5-TetraBDE
BDE58	2,3,3',5'-TetraBDE
BDE59	2,3,3',6-TetraBDE
BDE60	2,3,4,4'-TetraBDE
BDE61	2,3,4,5-TetraBDE
BDE62	2,3,4,6-TetraBDE

Nummer	Struktur
BDE63	2,3,4',5-TetraBDE
BDE64	2,3,4',6-TetraBDE
BDE65	2,3,5,6-TetraBDE
BDE66	2,3',4,4'-TetraBDE
BDE67	2,3',4,5-TetraBDE
BDE68	2,3',4,5'-TetraBDE
BDE69	2,3',4,6-TetraBDE
BDE70	2,3',4',5-TetraBDE
BDE71	2,3',4',6-TetraBDE
BDE72	2,3',5,5'-TetraBDE
BDE73	2,3',5',6-TetraBDE
BDE74	2,4,4',5-TetraBDE
BDE75	2,4,4',6-TetraBDE
BDE76	2',3,4,5-TetraBDE
BDE77	3,3',4,4'-TetraBDE
BDE78	3,3',4,5-TetraBDE
BDE79	3,3',4,5'-TetraBDE
BDE80	3,3',5,5'-TetraBDE
BDE81	3,4,4',5-TetraBDE
<i>Pentabromdiphenylether (PentaBDE-Isomere)</i>	
BDE82	2,2',3,3',4-PentaBDE
BDE83	2,2',3,3',5-PentaBDE
BDE84	2,2',3,3',6-PentaBDE
BDE85	2,2',3,4,4'-PentaBDE
BDE86	2,2',3,4,5-PentaBDE
BDE87	2,2',3,4,5'-PentaBDE
BDE88	2,2',3,4,6-PentaBDE
BDE89	2,2',3,4,6'-PentaBDE
BDE90	2,2',3,4',5-PentaBDE
BDE91	2,2',3,4',6-PentaBDE
BDE92	2,2',3,5,5'-PentaBDE
BDE93	2,2',3,5,6-PentaBDE
BDE94	2,2',3,5,6'-PentaBDE
BDE95	2,2',3,5',6-PentaBDE
BDE96	2,2',3,6,6'-PentaBDE
BDE97	2,2',3',4,5-PentaBDE

Nummer	Struktur
BDE98	2,2',3',4,6-PentaBDE
BDE99	2,2',4,4',5-PentaBDE
BDE100	2,2',4,4',6-PentaBDE
BDE101	2,2',4,5,5'-PentaBDE
BDE102	2,2',4,5,6'-PentaBDE
BDE103	2,2',4,5',6-PentaBDE
BDE104	2,2',4,6,6'-PentaBDE
BDE105	2,3,3',4,4'-PentaBDE
BDE106	2,3,3',4,5-PentaBDE
BDE107	2,3,3',4',5-PentaBDE
BDE108	2,3,3',4,5'-PentaBDE
BDE109	2,3,3',4,6-PentaBDE
BDE110	2,3,3',4',6-PentaBDE
BDE111	2,3,3',5,5'-PentaBDE
BDE112	2,3,3',5,6-PentaBDE
BDE113	2,3,3',5',6-PentaBDE
BDE114	2,3,4,4',5-PentaBDE
BDE115	2,3,4,4',6-PentaBDE
BDE116	2,3,4,5,6-PentaBDE
BDE117	2,3,4',5,6-PentaBDE
BDE118	2,3',4,4',5-PentaBDE
BDE119	2,3',4,4',6-PentaBDE
BDE120	2,3',4,5,5'-PentaBDE
BDE121	2,3',4,5',6-PentaBDE
BDE122	2',3,3',4,5-PentaBDE
BDE123	2',3,4,4',5-PentaBDE
BDE124	2',3,4,5,5'-PentaBDE
BDE125	2',3,4,5,6'-PentaBDE
BDE126	3,3',4,4',5-PentaBDE
BDE127	3,3',4,5,5'-PentaBDE
<i>Hexabromdiphenylether (HexaBDE-Isomere)</i>	
BDE128	2,2',3,3',4,4'-HexaBDE
BDE129	2,2',3,3',4,5-HexaBDE
BDE130	2,2',3,3',4,5'-HexaBDE
BDE131	2,2',3,3',4,6-HexaBDE
BDE132	2,2',3,3',4,6'-HexaBDE

Nummer	Struktur
BDE133	2,2',3,3',5,5'-HexaBDE
BDE134	2,2',3,3',5,6'-HexaBDE
BDE135	2,2',3,3',5,6'-HexaBDE
BDE136	2,2',3,3',6,6'-HexaBDE
BDE137	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE
BDE138	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE
BDE139	2,2',3,4,4',6'-HexaBDE
BDE140	2,2',3,4,4',6'-HexaBDE
BDE141	2,2',3,4,5,5'-HexaBDE
BDE142	2,2',3,4,5,6'-HexaBDE
BDE143	2,2',3,4,5,6'-HexaBDE
BDE144	2,2',3,4,5',6'-HexaBDE
BDE145	2,2',3,4,6,6'-HexaBDE
BDE146	2,2',3,4',5,5'-HexaBDE
BDE147	2,2',3,4',5,6'-HexaBDE
BDE148	2,2',3,4',5,6'-HexaBDE
BDE149	2,2',3,4',5',6'-HexaBDE
BDE150	2,2',3,4',6,6'-HexaBDE
BDE151	2,2',3,5,5',6'-HexaBDE
BDE152	2,2',3,5,6,6'-HexaBDE
BDE153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE
BDE154	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE
BDE155	2,2',4,4',6,6'-HexaBDE
BDE156	2,3,3',4,4',5'-HexaBDE
BDE157	2,3,3',4,4',5'-HexaBDE
BDE158	2,3,3',4,4',6'-HexaBDE
BDE159	2,3,3',4,5,5'-HexaBDE
BDE160	2,3,3',4,5,6'-HexaBDE
BDE161	2,3,3',4,5',6'-HexaBDE
BDE162	2,3,3',4',5,5'-HexaBDE
BDE163	2,3,3',4',5,6'-HexaBDE
BDE164	2,3,3',4',5',6'-HexaBDE
BDE165	2,3,3',5,5',6'-HexaBDE
BDE166	2,3,4,4',5,6'-HexaBDE
BDE167	2,3',4,4',5,5'-HexaBDE
BDE168	2,3',4,4',5',6'-HexaBDE

Nummer	Struktur
BDE169	3,3',4,4',5,5'-HexaBDE
<i>Heptabromdiphenylether (HexaBDE-Isomere)</i>	
BDE170	2,2',3,3',4,4',5'-HeptaBDE
BDE171	2,2',3,3',4,4',6'-HeptaBDE
BDE172	2,2',3,3',4,5,5'-HeptaBDE
BDE173	2,2',3,3',4,5,6'-HeptaBDE
BDE174	2,2',3,3',4,5,6'-HeptaBDE
BDE175	2,2',3,3',4,5',6'-HeptaBDE
BDE176	2,2',3,3',4,6,6'-HeptaBDE
BDE177	2,2',3,3',4,5,6'-HeptaBDE
BDE178	2,2',3,3',5,5',6'-HeptaBDE
BDE179	2,2',3,3',5,6,6'-HeptaBDE
BDE180	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaBDE
BDE181	2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE
BDE182	2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE
BDE183	2,2',3,4,4',5',6'-HeptaBDE
BDE184	2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE
BDE185	2,2',3,4,5,5',6'-HeptaBDE
BDE186	2,2',3,4,5,6,6'-HeptaBDE
BDE187	2,2',3,4',5,5',6'-HeptaBDE
BDE188	2,3',3,4',5,6,6'-HeptaBDE
BDE189	2,3',3',4,4',5,5'-HeptaBDE
BDE190	2,3',3',4,4',5,6'-HeptaBDE
BDE191	2,3,3',4,4',5',6'-HeptaBDE
BDE192	2,3,3',4,5,5',6'-HeptaBDE
BDE193	2,3,3',4',5,5',6'-HeptaBDE
<i>Octabromdiphenylether (OctaBDE-Isomere)</i>	
BDE194	2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaBDE
BDE195	2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE
BDE196	2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE
BDE197	2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE
BDE198	2,2',3,3',4,5,5',6'-OctaBDE
BDE199	2,2',3,3',4,5,6,6'-OctaBDE
BDE200	2,2',3,3',4,5',6,6'-OctaBDE
BDE201	2,2',3,3',4',5,5',6'-OctaBDE
BDE202	2,2',3,3',5,5',6,6'-OctaBDE

BDE203	2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBDE
BDE204	2,2',3,4,4',5,6,6'-OctaBDE
BDE205	2,3,3',4,4',5,5',6-OctaBDE
<i>Nonabromdiphenylether (NonaBDE-Isomere)</i>	
BDE206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBDE
BDE207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE
BDE208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NonaBDE
<i>Decabromdiphenylether</i>	
BDE209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaBDE

11.2 Zusammensetzung der technischen Produkte

Tabelle 11.1: Zusammensetzung der technischen PENTA-BDE-Produkte

Literatur	Technisches Produkt	TetraBDE-Isomere	PentaBDE-Isomere	Weitere Isomere
WHO 1994 RA PENTA-BDE 2001	allgemein	24 – 38 %	50 – 62 %	TriBDE-Isomere: 0 – 1 % HexaBDE-Isomere: 4 – 12 % HeptaBDE-Isomere: Spuren
ALAE 2003	Bromkal 70-5DE	41 – 42 %	44 – 45 %	HexaBDE-Isomere: 6 – 7 %
NORSTRÖM 1976	Pentabromprop	30 %	61 %	HexaBDE-Isomere 9 %
	Bromkal 70	36 %	74 %	
DE KOK 1979	Bromkal 70-5	38 %	55 %	HexaBDE-Isomere: 7 %
	Bromkal 73-5		96 %	
	Tardex 50	26 %	60 %	HexaBDE-Isomere: 13 % HeptaBDE-Isomere: 1 %
SJÖDIN 1997 und 1998 HUBER 2001	Bromkal 70-5DE	BDE47: 37 % BDE66: 0,22 %	BDE85: 1,6 % BDE99: 35 % BDE100: 6,8 %	TriBDE-Isomere: BDE17: 0,02 % BDE28: 0,11 % HexaBDE-Isomere: BDE153: 3,9 % BDE154: 2,5 % BDE138: 0,4 % HeptaBDE-Isomere: BDE183: Spuren
KONSTANTINOV 2005 WELLINTON 2005	DE-71	BDE42: 0,02 % BDE47: 33,00 % BDE48: 0,05 % BDE49: 0,77 % BDE51: 0,02 % BDE66: 1,02 %	BDE85: 3,18 % BDE91: 0,07 % BDE99: 42,5 % BDE100: 10,90 % BDE102: 0,13 % BDE119: 0,002 %	TriBDE-Isomere BDE17: 0,04 % BDE28: 0,37 % HexaBDE-Isomere BDE138: 0,24 % BDE139: 0,16 % BDE153: 3,75 % BDE154: 3,00 % BDE155: 0,32 % HeptaBDE-Isomere BDE183: 0,02 %

Tabelle 11.2: Zusammensetzung der technischen OCTA-BDE-Produkte

Literatur	Technisches Produkt	HeptaBDE-Isomere	OctaBDE-Isomere	Weitere Isomere
WHO 1994 RA OCTA-BDE 2003	allgemein	43,7 – 44,5 %	31,3 – 35,3 %	PentaBDE-+ HexaBDE-Isomere: 10,5 – 12,0 % NonaBDE-Isomere: 9,5 – 11,3 % DecaBDE-Isomere: 0 – 0,7 %
OECD 1995		43 – 58 %	26 – 35 %	PentaBDE-+ HexaBDE-Isomere: 1,4 – 12,0 % NonaBDE-Isomere: 8,0 – 14,0 % DecaBDE-Isomere: 0 – 3,0 %
RPA 2002		≤ 45 %	≤ 33 %	PentaBDE-Isomere: ≤ 0,5 % HexaBDE-Isomere: ≤ 12 % NonaBDE-Isomere: ≤ 10 % DecaBDE-Isomere: ≤ 0,7 %
NORSTRÖM 1976		62 %	34 %	HexaBDE-Isomere: 4 % NonaBDE-Isomere
DE KOK 1979	Bromkal 79-8 DE	8 %	26 %	NonaBDE-Isomere: 46 % DecaBDE-Isomer: 19 %
DE KOK 1979	Tardex 80	7 %	28 %	NonaBDE-Isomere: 41 % DecaBDE-Isomere: 23 %
STENZEL 1997		42,3 %	36,1	HexaBDE-Isomere: 5,5 % NonaBDE-Isomere: 13,9 % DecaBDE-Isomere: 2,1 %

Literatur	Technisches Produkt	HeptaBDE-Isomere	OctaBDE-Isomere	Weitere Isomere
SONDACK 1993	Bromine Compounds, Ltd.	BDE183	BDE196 BDE197 BDE203	NonaBDE-Isomere: BDE206 BDE207
WELLINGTON 2005	DE-79	BDE171 BDE180 BDE182 BDE183 BDE184 BDE191	BDE196 BDE197 BDE201 BDE203	HexaBDE-Isomere: BDE153 BDE154 BDE138 NonaBDE-Isomere: BDE206 BDE207 BDE208 DecaBDE-Isomer
PALM 2003	DE-79	BDE183: 35 % BDE 180: 2,2 % BDE 173: 1,5 %	BDE196: 8 % BDE197: 22 % BDE203: 7 %	HexaBDE-Isomere: 7,3% NonaBDE-Isomere: BDE207: 14 % BDE 206: 1 % DecaBDE-Isomere: 1,6 %
PREIß 2005	DE-79	BDE183: 36 % BDE180: 2,2 % BDE171: 1,6 %	BDE196: 9,1 % BDE197: 19 % BDE203 6,2 %	HexaBDE-Isomere: BDE153: 7,3 % NonaBDE-Isomere: BDE207: 13,1 % BDE206: 0,7 %

Tabelle 11.3: Zusammensetzung der technischen DECA-BDE-Produkte

Literatur	Technisches Produkt	DecaBDE-Isomer	NonaBDE-Isomere	Weitere Isomere
TIMMONS 1988		1 Isomer	3 Isomere	Anzahl der OctaBDE-Isomere: 3
DE KOK 1979	Bromkal 82-0 DE	86 %	12 %	OctaBDE-Isomere: 0,1 %
DE KOK 1979	Tardex 100	92 %	8 %	OctaBDE-Isomere: 0,1 %
NORRIS 1975	FR-300-BA	77,4 %	21,8 %	OctaBDE-Isomere: 0,8 %
NTP 1986	Dow Chemical USA	94 – 99 %	0,3 – 4,5 %	
KLUSMEIER 1988 (WHO)		88,1 %	11 %	OctaBDE-Isomere: 0,5 %
RA DECA-BDE 2002		97,4 %	2,5 %	OctaBDE-Isomere: 0,04 %

11.3 Optimierung der Parameter der Schwingmühle

Tabelle 11.4: Optimierung der Mahldauer (ABS/PENTA-BDE; Einwaage 3,0 g; Mahlfrequenz 15 Hz)

Mahldauer [s]	Korngröße [mm] (abgeschätzt)	Homogenität
10	4 – 0,5	Sehr inhomogen
20	3,5 – 0,5	Sehr inhomogen
30	3,5 – 0,2	Inhomogen
40	2,0 – 0,4	Inhomogen
50	1,5 – 0,3	Inhomogen
60	1,0 – 0,2	Inhomogen
70	0,8 – 0,3	Homogen
80	0,7 – 0,2	Homogen
90	0,8 – 0,2	Homogen
120	0,6 – 0,3	Leicht verklumpt
150	1,2 – 0,3	Verklumpt

Tabelle 11.5: Optimierung der Einwaage (ABS/PENTA-BDE; Mahldauer 120 s; Mahlfrequenz 25 Hz).

Einwaage [g]	Korngröße [mm] (abgeschätzt)	Homogenität
3,0	0,6 – 0,3	Leicht verklumpt
5,0	0,6 – 0,5	Sehr homogen
6,0	1,0 – 0,2	Homogen
9,0	1,5 – 0,2	Inhomogen

Tabelle 11.6: Optimierung der Frequenz (ABS/PENTA-BDE; Einwaage 3,0 g; Mahldauer 90 s)

Mahlfrequenz [Hz]	Korngröße [mm] (abgeschätzt)	Homogenität
10	4,0 – 1,0	Sehr inhomogen
15	0,8 – 0,2	Homogen
20	0,6 – 0,5	Sehr homogen
25	0,5 – 0,4	Sehr homogen

11.4 Massenspektren der untersuchten PBDE-Isomere

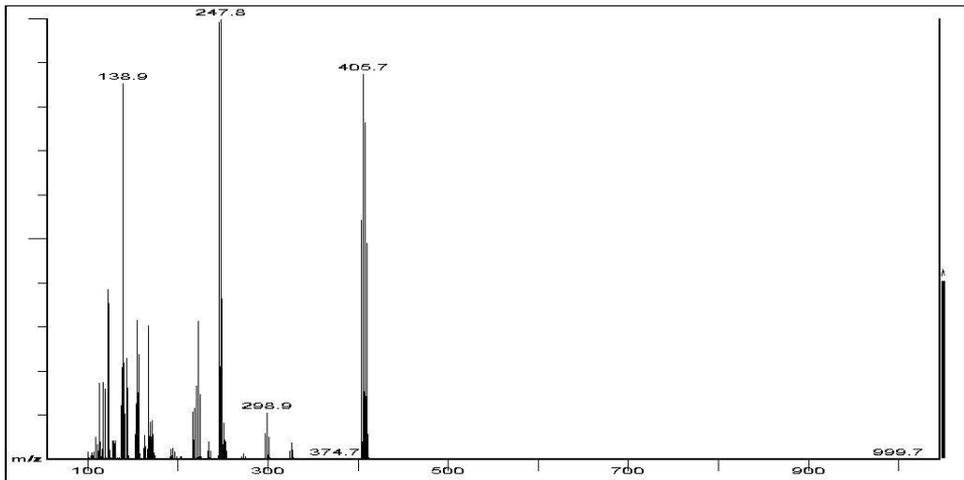


Abb. 11.1: Spektrum TriBDE-Isomere (BDE28) DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL (50 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C } \text{min}^{-1}$ – 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

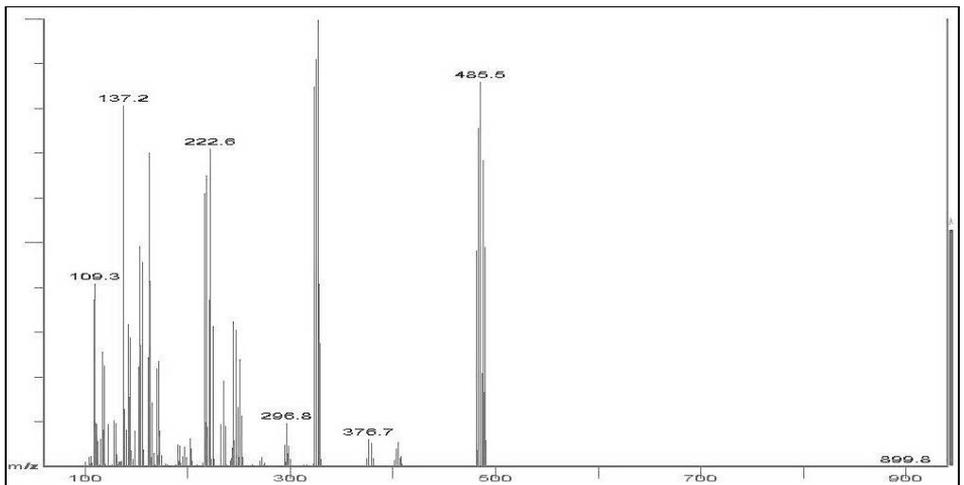


Abb. 11.2: Spektrum TetraBDE-Isomere (BDE47); DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL (50 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C } \text{min}^{-1}$ – 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

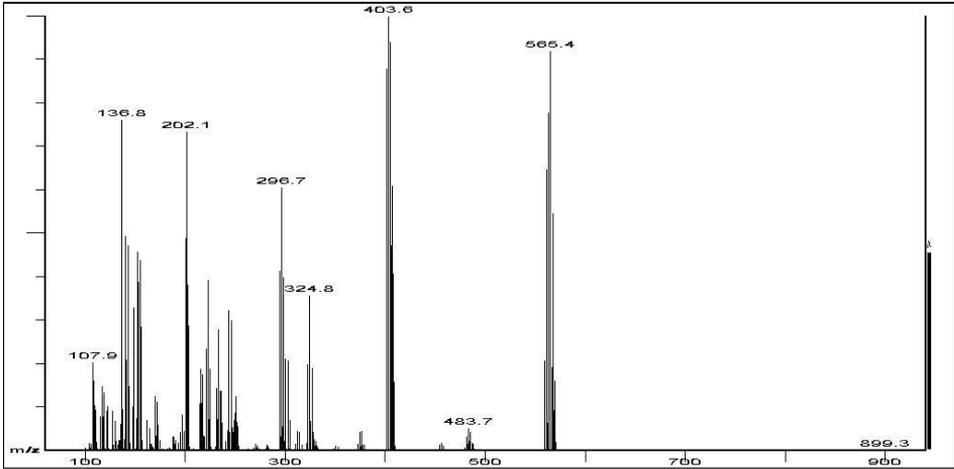


Abb. 11.3: Spektrum PentaBDE-Isomere (BDE99); DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL (50 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C } \text{min}^{-1}$ – 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

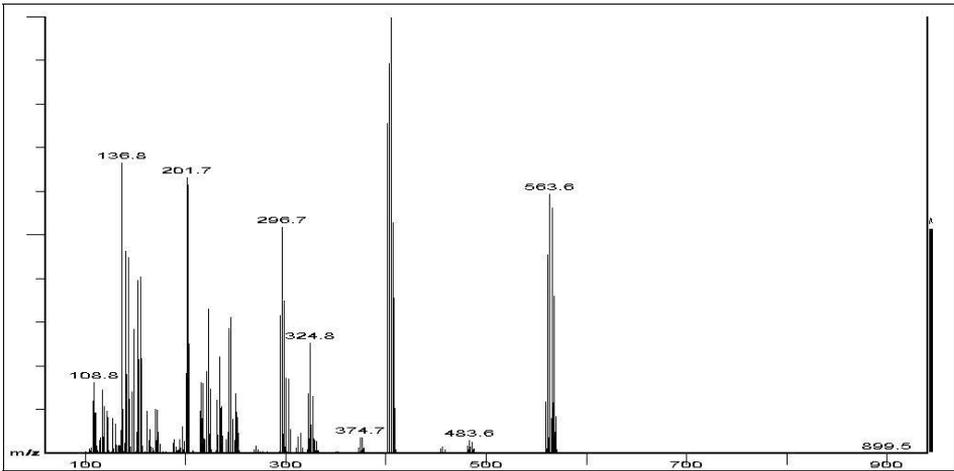


Abb. 11.4: Spektrum HexaBDE-Isomere (BDE154); DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL (50 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C } \text{min}^{-1}$ – 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

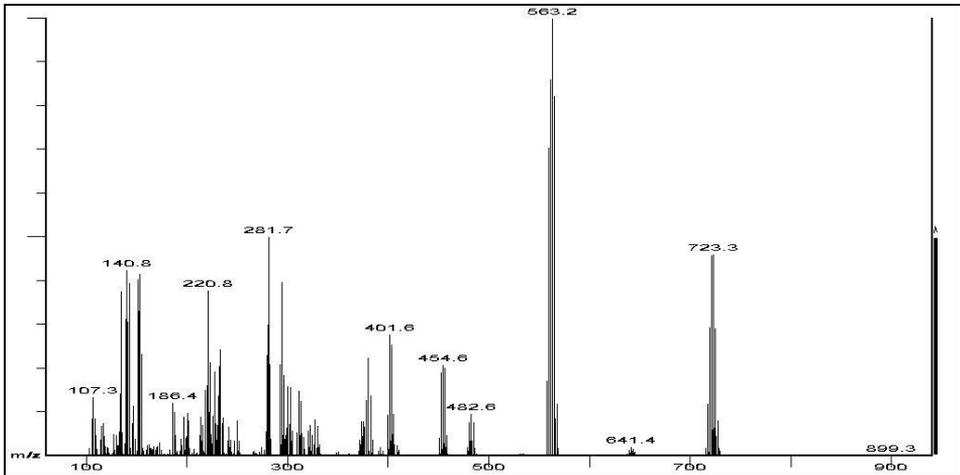


Abb. 11.5: Spektrum HeptaBDE-Isomere (BDE183); DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL (50 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C } \text{min}^{-1}$ – 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

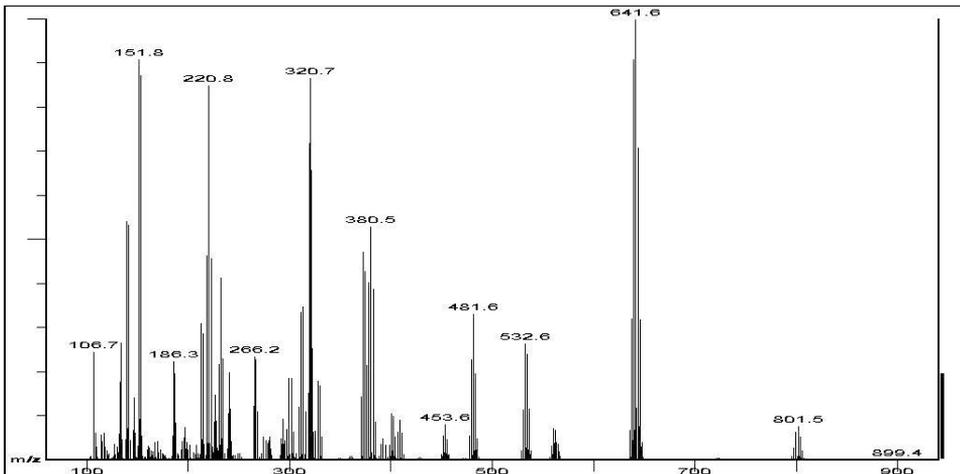


Abb. 11.6: Spektrum OctaBDE-Isomere (BDE197); DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL (50 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C } \text{min}^{-1}$ – 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

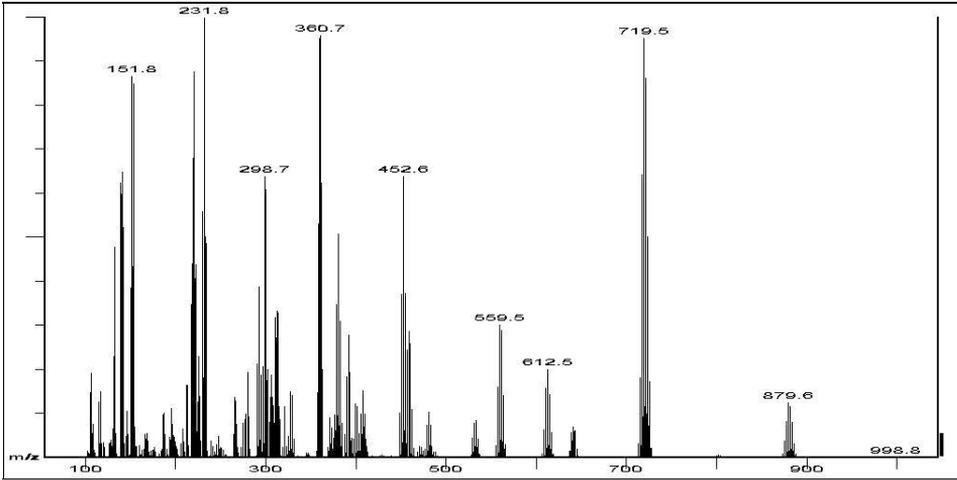


Abb. 11.7: Spektrum NonaBDE-Isomere (BDE207); DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL (50 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C } \text{min}^{-1}$ – 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

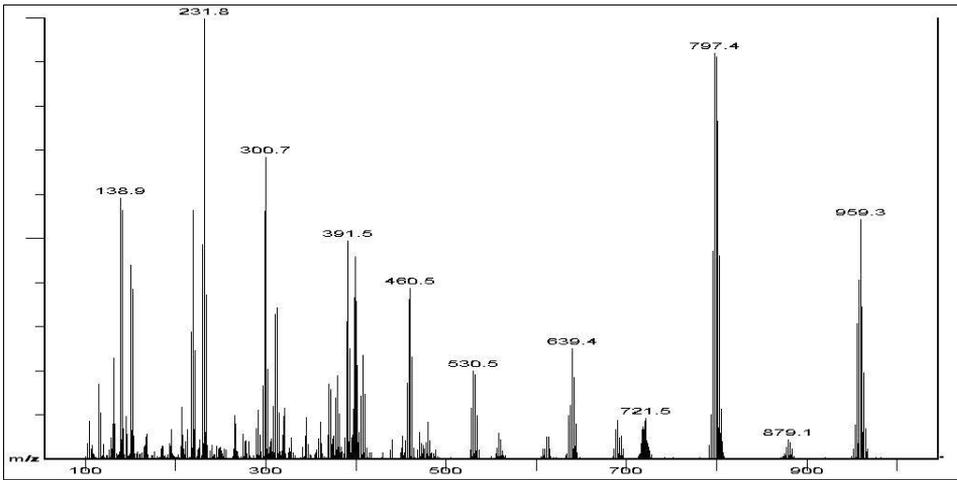


Abb. 11.8: Spektrum DecaBDE-Isomer (BDE209); DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL (50 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C } \text{min}^{-1}$ – 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

11.5 Massenspektren der verwendeten Internen Standards

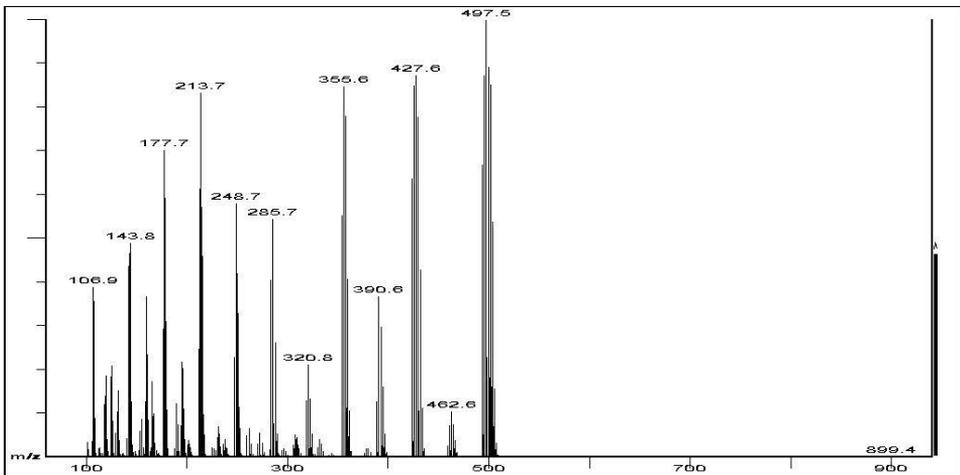


Abb. 11.9: Spektrum des Internen Standards CB209; DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL (50 ng μL^{-1}); 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C}$ min^{-1} – 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

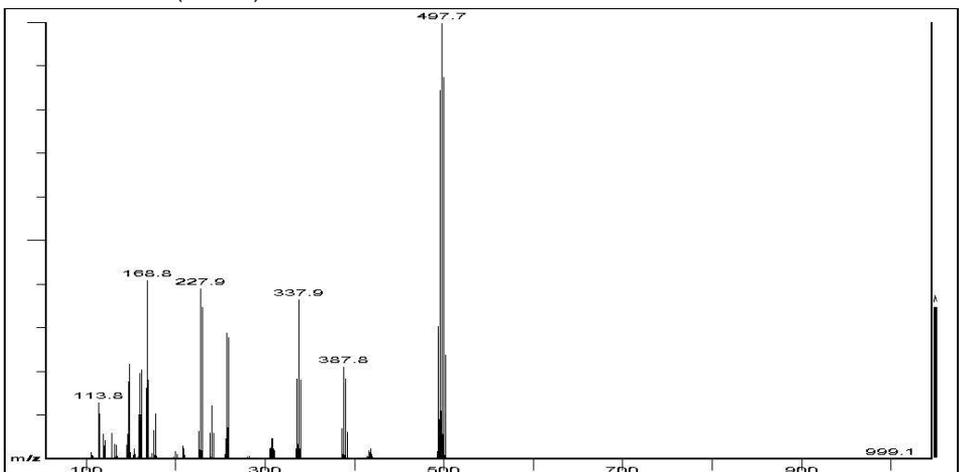


Abb. 11.10: Spektrum des Internen Standards $^{13}\text{C}_{12}$ -TetraBDE; DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL (100 ng μL^{-1}); 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C}$ min^{-1} – 300 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

11.6 Kalibrierungen und Verfahrenskenndaten (exemplarisch)

$$\text{Response} = \frac{A_{PBDE}}{A_{IS}}$$

$$\text{Konzentration} = \frac{C_{PBDE}}{C_{IS}}$$

s_y : Reststandardabweichung

s_x : Verfahrenstandardabweichung

V_{x0} = relative Verfahrenstandardabweichung

Interner Standard: CB209 ($c = 100 \text{ ng mL}^{-1}$)

Konzentration je PBDE-Standard 50 – 500 ng mL^{-1}

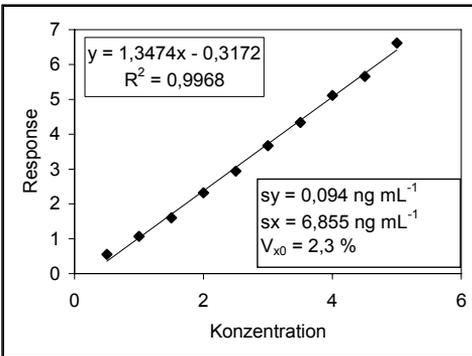


Abb. 11.11: Kalibrierung BDE47

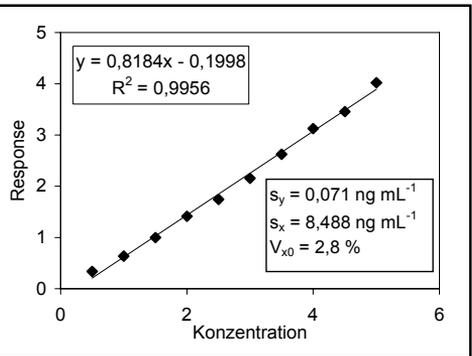


Abb. 11.12: Kalibrierung BDE99

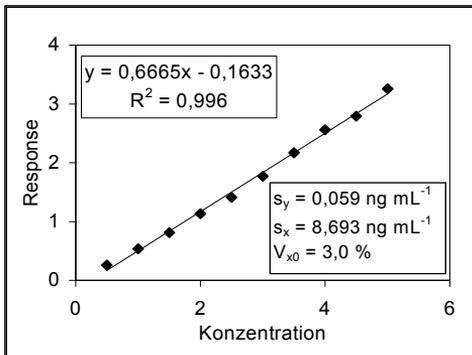


Abb. 11.13: Kalibrierung BDE153

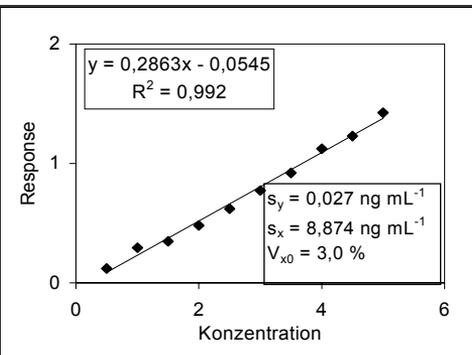


Abb. 11.14: Kalibrierung BDE183

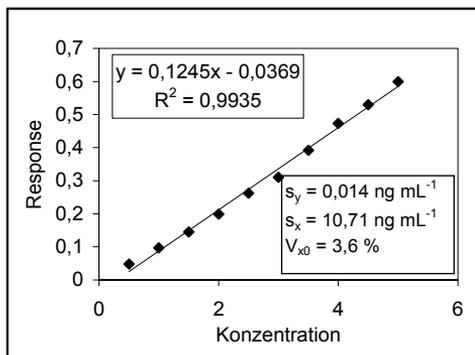


Abb. 11.15: Kalibrierung BDE197

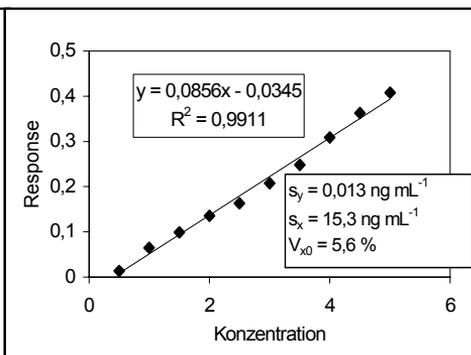


Abb. 11.16: Kalibrierung BDE209

11.7 Chromatogramme der technischen Produkte

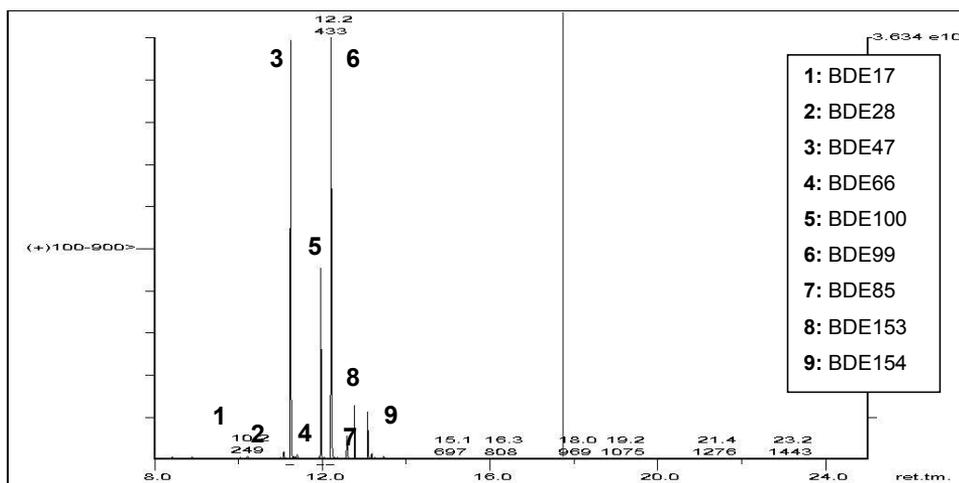


Abb. 11.17: Chromatogramm PENTA-BDE ($c = 50 \mu\text{g mL}^{-1}$) DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL ($50 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 °C (2 min) – 20 °C min^{-1} – 300 °C (15 min)

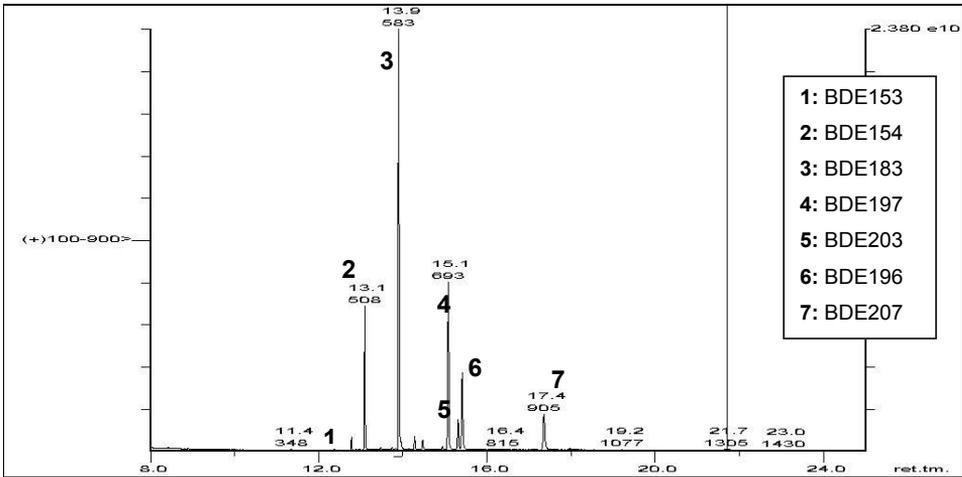


Abb. 11.18: Chromatogramm OCTA-BDE ($c = 50 \mu\text{g mL}^{-1}$) DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL ($50 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 °C (2 min) – 20 °C min^{-1} – 300 °C (15 min)

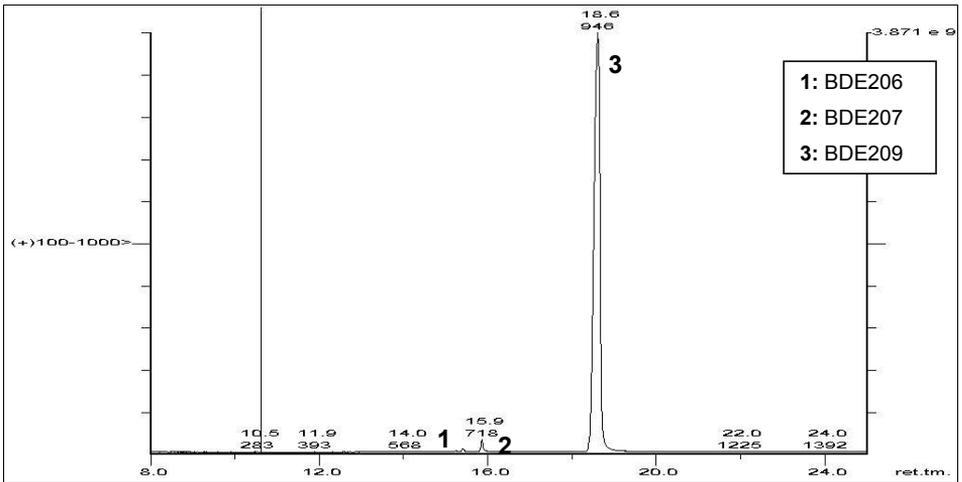


Abb. 11.19: Chromatogramm DECA-BDE ($c = 50 \mu\text{g mL}^{-1}$) DB5-ms; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 μm df; PTV; 1 μL ($100 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$); 70 °C (2 min) – 20 °C min^{-1} – 300 °C (15 min)

VERÖFFENTLICHUNGEN

Veröffentlichungen von Teilen der vorliegenden Dissertation sind von mir wie folgt vorgenommen worden:

Kemmlin, S.; Bergmann, M.; Jann, O., 2005

Probenaufbereitungs- und Analyseverfahren für Flammschutzmittel (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether) in Erzeugnissen; UBA-Texte Nr. 23/2005, Förderkennzeichen 202 67 300, Umweltbundesamt, ISSN 0722-186X; Deutsche und englische Fassung als Download verfügbar über www.umweltbundesamt.de

In der vorliegenden Arbeit zitiert als **KEMMLEIN 2005**

Kemmlin, S.; Bergmann, M.; Jann, O., 2005

Verfahren zur quantitativen Bestimmung von pentabromierten und octabromierten Diphenylethern in Polymeren

Amts- und Mitteilungsblatt der BAM, 35 (3) S. 245 – 251

Bergmann, M.; Kemmlin, S.; Jann, O., 2005

Bestimmung von Polybromierten Diphenylethern (PBDE) in Polymeren
Poster: 24. Deutscher Lebensmittelchemikertag und EURO FOOD CHEM XIII;
Universität Hamburg

Bergmann, M.; Kemmlin, S.; Jann, O., 2006

Bestimmung von polybromierten Diphenylethern (PBDE) in Polymeren
Lebensmittelchemie 60, S. 42

Kemmlin, S.; Bergmann, M.; Jann, O., 2006

Emission test chamber study specific emission rates of PBDE from selected materials under various conditions

Dioxin 2006, 26th International Symposium on halogenated persistent organic pollutants, Oslo

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) unter Leitung von Herrn Dr. Oliver Jann und Frau Dr. Sabine Kemmlein in der Zeit von November 2002 bis Februar 2006.

Herrn Prof. Dr. Lothar W. Kroh sei für die Übernahme und Betreuung meiner thematischen Fragestellung herzlichst gedankt.

Herrn Dr. Oliver Jann möchte ich für die Überlassung des Arbeitsthemas zur selbständigen Bearbeitung, das immer entgegengebrachte Vertrauen und die Arbeitsanregungen danken. Zudem bedanke ich mich für die Bereitschaft zur Übernahme der gutachterlichen Tätigkeit in diesem Promotionsverfahren.

Frau Dr. Sabine Kemmlein möchte ich für die vielen anregenden Diskussionen, konstruktiven Ratschläge und sehr gute Zusammenarbeit während der gesamten Zeit danken.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Emission aus Materialien“ der Fachgruppe IV.2 der BAM möchte ich für die Unterstützung, die Gesprächsbereitschaft und die wertvollen Hilfestellungen danken.

Insbesondere bedanke ich mich bei Dirk Stolle und Yvonne De Laval für die Unterstützung in der praktischen Laborarbeit.

Herrn Dr. Oliver Hahn und Timo Wolff danke ich für die Messungen an der RFA und die hilfreichen Tipps in diesem Zusammenhang.

Des weiteren bedanke ich mich bei Frau Dr. Niebergall (BAM, VI.2) und Frau Dr. Geburtig (BAM, VI.1) und bei den Instituten und Einrichtungen, die an der Durchführung des Ringversuchs teilgenommen haben.

Großer Dank gilt zudem meiner Familie, die mich während meines gesamten Studiums unterstützt hat und mir eine große Hilfe war. Meinem Mann Ralf möchte ich im Besonderen für das Verständnis und den durchgängigen Beistand danken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinem Sohn Moritz bedanken, dessen Lachen mir jeden Tag versüßt.

