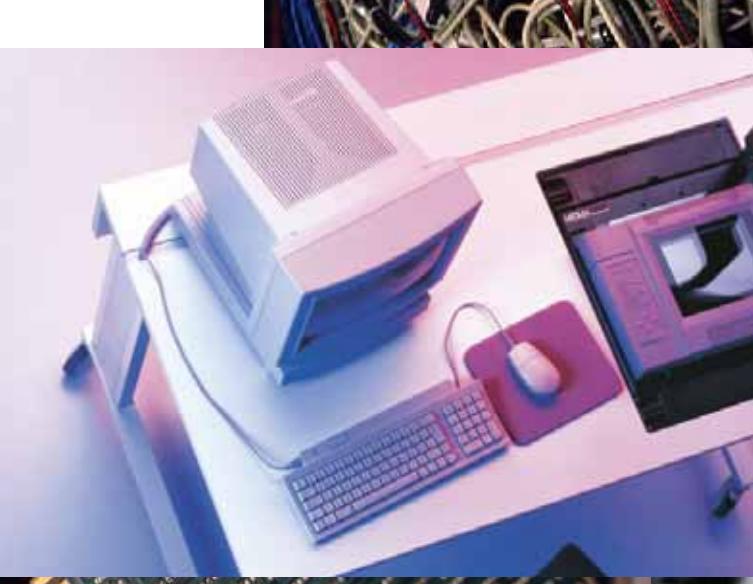


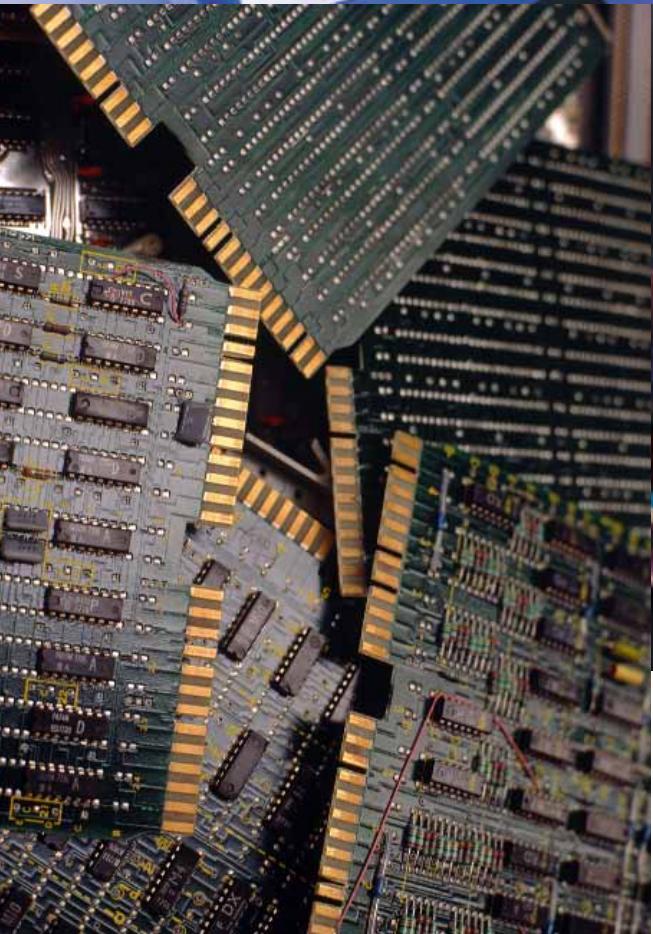


UMWELT-MATERIALIEN NR. 189

Umweltgefährdende Stoffe



Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffprodukten des Schweizer Marktes



**Bundesamt für
Umwelt, Wald und
Landschaft
BUWAL**

**UMWELT-MATERIALIEN
NR. 189**

Umweltgefährdende Stoffe

**Bromierte
Flammschutzmittel in
Kunststoffprodukten
des Schweizer
Marktes**

**Herausgegeben vom Bundesamt
für Umwelt, Wald und Landschaft
BUWAL
Bern, 2004**

Herausgeber

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
(BUWAL)
*Das BUWAL ist ein Amt des Eidg. Departements für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK)*

Autoren

Dr. Elmar Kuhn, Kantonales Labor Aargau
Thomas Frey, Kantonales Labor Basel-Stadt
Roland Arnet, Kantonales Labor Aargau
Dr. André Käenzig, Kantonales Labor Aargau

Projektleitung

Dr. Elmar Kuhn, Kantonales Labor Aargau (Leitung
der beiden Projektgruppen)^{1,2)}

Begleitung des Projekts und analytisch Mitwirkende (1998-2002)

Dr. Rainer Bachmann, Amt für Umweltschutz und
Energie, Basel-Landschaft
Marcel Beck, Amt für Umweltschutz und Energie,
Basel-Landschaft ¹⁾
Dr. Marie-Antoinette Bianco, Service cantonal de
toxicologie industrielle et de protection contre les
pollutions intérieures, Genève ²⁾
Verena Figueiredo, Kantonales Labor Basel-Stadt
Thomas Frey, Kantonales Labor Aargau (heute Kan-
tonales Labor Basel-Stadt) ¹⁾
Dr. Christopher Hohl, Kantonales Labor Basel-Stadt ²⁾
Dr. André Käenzig, Kantonales Labor Aargau ¹⁾
Urs Näf, Kantonales Labor Zürich ²⁾
Dr. Markus Niederer, Kantonales Labor Basel-Stadt ²⁾
Ivan Schlatter, Kantonales Labor Aargau ²⁾
Dr. Peter Schmid, EMPA Abt. Organische Chemie,
Dübendorf ^{1,2)}
Matthias Stöckli, Kantonales Labor Basel-Stadt
Dr. Josef Tremp, Amt für Umweltschutz und Energie,
Basel-Landschaft ^{1,2)}
Milena Werfeli, Amt für Umweltschutz und Energie,
Basel-Landschaft ¹⁾
Dr. Markus Zehringer, Kantonales Labor Basel-Stadt

Koordination mit BUWAL

Dr. Eduard Back, Abt. Stoffe, Boden, Biotechnologie,
BUWAL

Dank

Die Autoren danken Keith A. Sperring und
Dr. D. Drohmann von der Firma Great Lakes Chemical
(Europe) GmbH (Frauenfeld) danken wir für das
Bereitstellen von Zahlenmaterial, Proben mit Flamm-
schutzmitteln sowie für Unterlagen hinsichtlich der
Analyse von bromierten Flammschutzmitteln.

Fotos Titelblatt

BUWAL/Docuphot und
Great Lakes Chemical Corporation, Manchester

Download PDF

<http://www.buwalshop.ch>
(eine gedruckte Fassung ist nicht erhältlich)
Code: UM-189-D

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1. Problemstellung, Vorgehen und gesetzliche Regelungen

- 1.1 Problemstellung und Vorgehen
- 1.2 Regelungen in der Schweiz und in der EU

2. Bromierte Flammschutzmittel: Bedeutung und Umweltrelevanz

- 2.1 Bedeutung der bromierten Flammschutzmittel
- 2.2 Umweltrelevanz von bromierten Flammschutzmitteln und Antimon

3. Zur Methodik

- 3.1 Begriffe
 - 3.1.1 Zielverbindungen
 - 3.1.2 Additive und reaktive Flammschutzmittel
- 3.2 Analysestrategie und Methodenentwicklung
- 3.3 Kurze Methodenbeschreibung
 - 3.3.1 Beilstein-Test zur Bestimmung der An-/Abwesenheit von Halogenen
 - 3.3.2 Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) zur Brom- und Antimonbestimmung
 - 3.3.3 Bestimmung der bromierten Flammschutzmittel mittels GC/ECD
 - 3.3.4 Weitere Screening-Verfahren

4. Laborvergleich hinsichtlich der Bestimmung von bromierten Flammschutzmitteln

- 4.1 Grundsätzliches und Anforderungen an die Richtigkeit
- 4.2 Konzept des Ringversuchs
- 4.3 Auswertung des Ringversuchs
 - 4.3.1 Screening auf halogenhaltige Kunststoffe
 - 4.3.2 Bestimmung der bromierten Flammschutzmittel
 - 4.3.3 Brom- und Antimonbestimmung

5. Überprüfung der freiwilligen Selbsteinschränkung der Industrie

- 5.1 Regelung der freiwilligen Selbsteinschränkung
- 5.2 Überprüfung der Zusammensetzung der polybromierten Diphenylether

6. Gesamtschweizerische Schwerpunktaktion

- 6.1 Organisation
- 6.2 Probenerhebung
- 6.3 Resultate
 - 6.3.1 Datenbasis
 - 6.3.2 Ergebnisse des Beilsteintests
 - 6.3.3 Ergebnisse der Brombestimmung
 - 6.3.4 Ergebnisse der Antimonbestimmung
 - 6.3.5 Herkunft der bromhaltigen Kunststoffe
 - 6.3.6 Welche Kunststoffarten sind in den halogenhaltigen Proben präsent?
 - 6.3.7 Verbreitung der bromierten Flammschutzmittel
 - 6.3.8 Identifizierung weiterer bromierter Flammschutzmittel

7. Literatur

Tabellen

- Tab. 1 Liste der im Ringversuch eingesetzten Referenzmaterialien
- Tab. 2 Ringversuch „Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen“: Ergebnisse zur Art der Probenaufarbeitung
- Tab. 3 Ringversuch „Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen“: Analytische Abweichung bei zwei Bestimmungen
- Tab. 4 Ringversuch „Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen“: Ermittelte Gehalte an bromierten Flammschutzmitteln
- Tab. 5 Analytische Ermittlung der Zusammensetzung von DecaBDE (Herstellung 1998) und Vergleich mit der Vorgabe gemäss freiwilliger Selbsteinschränkung der Industrie (VIC)
- Tab. 6 Analytische Ermittlung der Zusammensetzung von OctaBDE (Herstellung 1998) und Vergleich mit typischer Zusammensetzung von OctaBDE aus dem Herstellungsjahr 1994
- Tab. 7 Analytische Ermittlung der Zusammensetzung von PentaBDE (Herstellung 1998) und Vergleich mit typischer Zusammensetzung von PentaBDE aus dem Herstellungsjahr 1994
- Tab. 8 Probenahmestatistik nach Kantonen
- Tab. 9 Ergebnisse des Beilsteintests und Anteil an untersuchten PVC-Proben
- Tab. 10 Bromgehalt in Beilstein-positiven Proben
- Tab. 11 Antimongehalte in Beilstein-positiven und auf Brom untersuchten Proben
- Tab. 12 Herkunft der bromhaltigen Proben (>0.1% Brom)
- Tab. 13 Kunststoffarten der Beilstein-positiven Proben
- Tab. 14 Verbreitung der Zielverbindungen
- Tab. 15 Gehalte der bromierten Zielverbindungen

Abbildungen

- Abb. 1 Strukturformeln der untersuchten Zielverbindungen
- Abb. 2 Analysestrategie
- Abb. 3 Ergebnisse der Doppelbestimmungen der beteiligten Labors bezüglich Probe 1 (TBBPA)
- Abb. 4 Ergebnisse der Doppelbestimmungen von DecaBDE in Probe 3 durch die beteiligten Labors

Abkürzungen

1. Flammenschutzmittel

DecaBB	Decabrombiphenyl
DecaBDE	Decabromdiphenylether
HBCD	Hexabromcyclododecan
HexaBB	Hexabromdiphenyl
HexaBDE	Hexabromdiphenylether
NonaBDE	Nonabromdiphenylether
OctaBDE	Octabromdiphenylether
PBB	Polybromierte Biphenyle
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PentaBDE	Pentabromdiphenylether
Sb (III)	3-wertiges Antimon
Sb (V)	5-wertiges Antimon
Sb ₂ O ₃	Antimontrioxid
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
TetraBDE	Tetrabromdiphenylether
TriBDE	Tribromdiphenylether

2. Kunststoffe

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
EP	Epoxid
EPS	expandiertes Polystyrol
EVA	Ethylen-Vinylacetat
HIPS	schlagfestes Polystyrol
PA	Polyamid
PAN	Polyacrylnitril
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethlen
PET	Polyethylenterephthalat
PIR	Polyisocyanurat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
SP	gesättigtes Polyester
XPS	vernetztes Polystyrol

3. Analytische Methoden

DPMS	Massenspektrometrie mit direkter Probenführung (direct probe ms)
FTIR	Fourier transformierte Infrarotanalyse
GC/ECD	Gaschromatographie mit Electron Capture Detector
GC/MSD	Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse

4. Weitere Abkürzungen

EU	Europäische Union
StoV	Stoffverordnung, Verordnung über umweltgefährdende Stoffe

Abstracts

E For the determination of brominated flame retardants in plastics, an analytical strategy comprising three stages was chosen as follows: (1) halogen determination; (2) bromine determination, and (3) a specially developed gas chromatograph method for detecting and quantifying brominated flame retardants. The methods were validated in a ring test with the participation of five cantonal laboratories.

A total of 486 plastic components from 366 products were investigated from the areas: office, household and electrical appliances, vehicles, and electrical and building materials. The samples investigated contained 0.4% decabrombiphenyl (decaBB), 0% pentabromdiphenyl ether (pentaBDE), 1% octabromdiphenyl ether (octaBDE), 3% decabromdiphenyl ether (decaBDE), and 2% each of tetrabrombisphenol A (TBBPA) and hexabromcyclododecan (HBCD). In 38% of the 105 plastics shown to contain bromine, one or more of the above compounds were identified. Whereas decaBB, which is prohibited in Switzerland, was found only in low concentrations (max. 0.1%), the concentrations of the other flame retardants mentioned varied between 1 and 10%.

Keywords: brominated flame retardants, plastics

D Zur Bestimmung von bromierten Flammschutzmitteln in Kunststoffen wurde eine dreistufige Analysestrategie gewählt bestehend aus (1) Halogenbestimmung, (2) Brombestimmung und (3) eine hierzu speziell entwickelte gaschromatographische Methode zur Identifizierung sowie Quantifizierung der bromierten Flammschutzmittel. Diese Methoden wurden im Ringversuch mit fünf kantonalen Laboratorien validiert.

Insgesamt wurden 486 Kunststoffbestandteile aus 366 Produkten der Bereiche Bürogeräte, Haushaltgeräte, Elektrogeräte, Fahrzeugbau, Elektromaterial und Baubedarf untersucht. Von den untersuchten Proben enthielten 0.4% Decabrombiphenyl (DecaBB), 0% Penta-bromdiphenylether (PentaBDE), 1% Octabromdiphenylether (OctaBDE), 3% Decabrom-diphenylether (DecaBDE), und je 2% Tetrabrombisphenol A (TBBPA) bzw. Hexabrom-cyclododecan (HBCD). In 38% der 105 als bromhaltig ermittelten Kunststoffe konnten eine oder mehrere der aufgeführten Verbindungen nachgewiesen werden. Das in der Schweiz verbotene DecaBB wurde nur in geringen Gehalten nachgewiesen (max. 0.1%), währenddem die Gehalte der übrigen untersuchten Flammschutzmittel im Bereich von 1-10% lagen.

Stichwörter: Bromierte Flammschutzmittel, Kunststoffe

F Une stratégie d'analyse en trois étapes a été choisie pour déterminer les produits ignifuges bromés dans les matières plastiques: (1) détermination de l'halogène, (2) détermination du brome, et (3) une méthode d'analyse chromatographique des gaz spécialement développée pour identifier et quantifier les agents ignifuges bromés. Ces méthodes ont été validées lors d'essais menés avec cinq laboratoires cantonaux.

Au total, 486 éléments en matière plastique provenant de 366 produits (appareils de bureau, appareils ménagers, appareils électroniques, construction automobile, matériel électronique et matériel de construction) ont été examinés. 0,4% des échantillons examinés contenaient du décabromodiphényle (décaBB), 0% du pentabromodiphénylethère (pentaBDE), 1% de l'octabromodiphénylethère (octaBDE), 3% du décabromodiphénylethère (décaBDE) et 2% du tétrabromobisphénol A (TBBPA) ou du hexabromocyclo-dodécane (HBCD). 38% des 105 matières plastiques dans lesquelles du brome a été détecté contenaient au moins un des composés mentionnés. Le décaBB, qui est interdit en Suisse, n'a été décelé que dans une faible teneur (au maximum 0,1%), alors que la teneur des autres produits ignifuges examinés se situait entre 1 et 10%.

Mots-clés : produits ignifuges bromés, matières plastiques

I Per stabilire il tenore delle sostanze ignifughe bromurate contenute nelle materie plastiche è stata scelta una strategia di analisi a tre fasi: (1) determinazione degli alogen, (2) determinazione del bromo, e (3) applicazione di un metodo d'analisi gascromatografica appositamente sviluppato per identificare e quantificare le sostanze ignifughe bromurate. I metodi usati sono stati validati nell'ambito di una prova interlaboratorio, a cui hanno partecipato cinque laboratori cantonali.

Complessivamente sono stati esaminati 486 componenti di materie plastiche provenienti da 366 prodotti dei seguenti settori: apparecchi per uffici, elettrodomestici, apparecchi elettrici, costruzione di veicoli, materiale elettronico ed edile. Lo 0,4% dei campioni esaminati conteneva decabromobifenile (DecaBB). In nessuno dei campioni esaminati è stata riscontrata la presenza di pentabromodifeniletere (PentaBDE), l'1% conteneva ottabromodifenil etere (OctaBDE), il 3% decabromodifenil etere (DecaBDE), il 2% tetrabromobisfenolo A (TBBPA) ed esabromociclododecano (HBCD). Il 38% dei 105 campioni in cui è stata riscontrata la presenza di bromo era contaminato da uno o da diversi dei composti elencati. Il DecaBB, sostanza vietata in Svizzera, è stato rilevato soltanto a livelli minimi (max. 0,1%). Il tenore delle altre sostanze ignifughe esaminate si situava, per contro, tra l'1 e il 10 %.

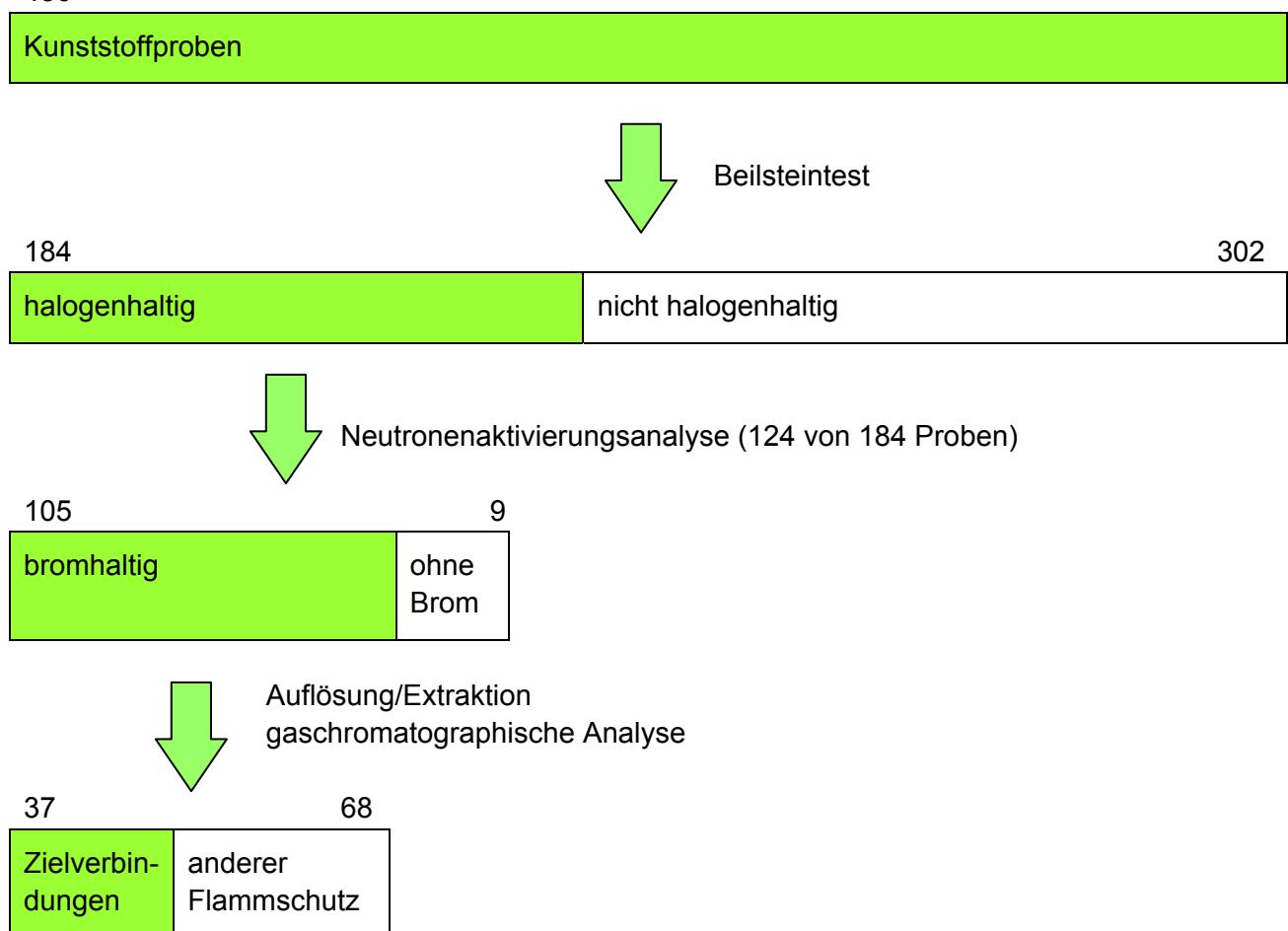
Parole chiave: sostanze ignifughe bromurate, materie plastiche

Zusammenfassung

Zur Bestimmung von bromierten Flammschutzmitteln in Kunststoffen wurde eine dreistufige Analysestrategie gewählt bestehend aus Beilsteintest (Halogenbestimmung), Neutronenaktivierungsanalyse (Brombestimmung) und einer eigens entwickelten gaschromatographischen Analyse zur Identifizierung und Quantifizierung der ausgewählten Zielverbindungen. Die sich an der Schwerpunktaktion beteiligenden fünf Labors validierten ihre Methoden im Rahmen eines Ringversuchs.

Insgesamt wurden durch 12 kantonale Fachstellen 366 Produkte mit 486 Kunststoffbestandteilen (Proben) erhoben und anschliessend in einem der Labors analysiert. Für 184 Proben ergab der Beilsteintest eine positive Reaktion. In 105 dieser Beilstein-positiven Proben wurden Bromgehalte von mehr als 0.1% ermittelt. Von diesen bromhaltigen Kunststoffen wiederum enthielten über 80% der Proben das bezüglich Flammschutz synergistisch wirkende Antimon - meist im Brom/Antimon-Verhältnis von 2-3.

Abb. Selektion und Untersuchung der Proben im Rahmen der dreistufigen Analysestrategie
486



Nahezu je die Hälfte der bromhaltigen Kunststoffe kamen aus Europa (vor allem Elektromaterial, übriger Baubedarf) bzw. Asien (vor allem Bürogeräte, Haushalt-Elektrogeräte) und lediglich deren 6% stammten aus Nordamerika. Gehäuft trat Brom in den Thermoplasten ABS, HIPS und PBT sowie im Duroplasten Epoxid auf. Im Allgemeinen konnte man davon ausgehen, dass das in Kunststoffen ermittelte Brom einzig auf bromierte organische Flammschutzmittel zurückzuführen war.

Von den untersuchten Proben enthielten 0.4% DecaBB, 0% PentaBDE, 1% OctaBDE, 3% DecaBDE und je 2% TBBPA und HBCD (nachstehend Zielverbindungen genannt). In 37 der 105 als bromhaltig ermittelten Kunststoffe konnten eine oder mehrere der genannten Flammschutzmittel nachgewiesen werden. Das in der Schweiz verbotene DecaBB kam zwar vereinzelt in Spuren vor, nicht jedoch in Gehalten mit beabsichtigter Flammschutzwirkung. Die in diesem Projekt eingesetzte Analytik war primär auf die Erfassung additiv zugegebener Flammschutzmittel ausgerichtet; in der Regel nicht erfasst wurde reaktiv eingebundenes TBBPA sowie TBBPA-Derivate. Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass die additive TBBPA-Verwendung gegenüber dem Einsatz anderer TBBPA-Formen von weniger grosser Bedeutung ist.

Tab. Untersuchung von Kunststoffen auf Brom und bromierte Flammschutzmittel

Produktgruppe	Anzahl Proben (%-Anteil bez. untersuchter Kunststoffe)							
	total untersucht	Brom > 0.1%	DecaBB	OctaBDE ¹⁾	DecaBDE	TBBPA ²⁾	HBCD	mit Zielverbindung(en)
Bürogeräte	104	44	0	1	2	0	8	10
Haushalt-Elektrogeräte	95	15	1	2	7	1	2	12
Fahrzeugbau	62	7	1	0	0	0	0	1
Elektromaterial	112	22	0	1	3	0	0	3
übriger Baubedarf	102	13	0	0	2	7	0	9
Masterbatches	11	4	0	0	1	0	1	2
Total	486 (100)	105 (21)	2 (0.4)	4 (0.8)	15 (3.1)	8 (1.6)	11 (2.3)	37 (8)

¹⁾ drei Proben enthielten gleichzeitig ein zweites Flammschutzmittel (2 x TBBPA, 1 x DecaBDE)

²⁾ davon 5 Proben mit TBBPA in gebundener Form, d.h. reaktiv eingebunden oder als TBBPA-Derivat

Für die Zielverbindungen wurden in den Kunststoffen Gehalte von 1-10%, für TBBPA oftmals noch höhere Werte festgestellt. Die Bedeutung der Zielverbindungen in den bromhaltigen Kunststoffen war bei den Elektrogeräten und im übrigen Baubedarf hoch, aber auch in den andern Produktgruppen nicht zu vernachlässigen (s. Tabelle). Die polybromierten Diphenylether (OctaBDE, DecaBDE) waren in allen Produktgruppen ausser im Fahrzeugbau zu finden.

Die „freiwillige Selbsteinschränkung der Industrie“ aus dem Jahre 1995 hielt fest, dass der Anteil an niederbromierten Diphenylethern in ihren Flammschutzmittelprodukten möglichst gering zu halten sei. Die analytische Bestimmung der Kongenere von auf dem Markt angebotenen OctaBDE und DecaBDE zeigte, dass diese Vorgabe eingehalten wurde.

1 Problemstellung, Vorgehen und gesetzliche Regelungen

1.1 Problemstellung und Vorgehen

Das vorliegende Projekt hatte zum Ziel, ein analytisches Werkzeug zur Bestimmung von additiv zugegebenen, bromierten Flammschutzmitteln in Kunststoffen zu entwickeln. Als Zielverbindungen wurden DecaBB, PentaBDE, OctaBDE, DecaBDE, TBBPA und HBCD definiert. Mit dem entwickelten Analyseverfahren sollte das Verbot von DecaBB überprüft werden sowie die Relevanz der bromierten Flammschutzmittel im allgemeinen und der Zielverbindungen im besonderen erfasst werden. Zudem sollte die Einhaltung der „freiwilligen Selbsteinschränkung der Industrie“ (Kongenerenzusammensetzung) geprüft sowie die Verwendung von Antimon in bromhaltigen Kunststoffen untersucht werden.

Zeitlicher Ablauf des Projekts

- 1998 Beschluss vom 3. September an der Jahresaussprache für die Marktüberwachung gemäss StoV (BUWAL, Kantone) zur Durchführung des Projekts „bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen“ und Beauftragung des Kantonalen Labors Aargau mit der Federführung des Projekts
- 1998-99 Methodenentwicklung im Kantonalen Labor Aargau im Rahmen einer Diplomarbeit an der Fachhochschule beider Basel, Muttenz, Abteilung Chemie [38]
- 1999 Erfolgreiche Übertragung der Methode in Zweitlabor sowie Durchführung einer orientierenden Marktuntersuchung als Grundlage für eine gesamtschweizerische Schwerpunktaktion durch die Fachstelle Stoffe und Chemikalien, Amt für Umwelt und Energie Basel-Landschaft, Liestal [39]
- 1999 Überprüfung von Aspekten der freiwilligen Selbsteinschränkung der Industrie durch die EMPA Dübendorf, Abt. Organische Chemie
- 1999 Untersuchung von Marktproben aus den Kantonen AG, LU, SO und ZG im Kantonalen Labor Aargau (erster Teil der Schwerpunktaktion)
- 2000 Durchführung des Laborvergleichs (Ringversuch) unter Teilnahme der Kantonalen Labors Aargau, Basel-Stadt und Zürich sowie dem Service cantonal de toxicologie industrielle contre les pollutions intérieures Genève, dem Amt für Umweltschutz und Energie Basel-Landschaft sowie der EMPA Dübendorf
- 2000-02 Untersuchung von Marktproben aus den Kantonen AG, GL, BS, GE, LU, SG, SO, TG, TI, UR, ZG, ZH (zweiter Teil der Schwerpunktaktion)
- 2001/02 Ergänzende analytische Abklärungen zwecks Identifikation von weiteren bromierten Flammschutzmitteln (GE, BL) sowie Bestimmung des Brom- und Antimongehalts mittels Neutronenaktivierungsanalyse (Kantonslabor Basel-Stadt)
- 2003/04 Zusammenstellung der Daten und Erstellung des Schlussberichts

1.2 Regelungen in der Schweiz und in der EU

Seit dem 1.9.1987 besteht gemäss Anhang 3.1 der eidgenössischen Stoffverordnung ein Verbot für Herstellung, Abgabe und Import von Erzeugnissen mit PBB (Gemische) und seit 1.9.1988 ein diesbezügliches Verwendungsverbot. Für den Import von PBB-enthaltenden Textil- und Lederwaren gilt seit dem 1.9.1989 ein Importverbot [1]. Kontrollen, ob diese Verbote eingehalten werden, fanden vor den in diesem Bericht dargelegten Untersuchungen keine statt.

Der Entwurf zur neuen Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV [2]) sieht vor, das Inverkehrbringen von Elektro- und Elektronikgeräten, deren Bauteile PBB oder PBDE enthalten, zu verbieten. Weiterhin ist vorgesehen, das Inverkehrbringen und Verwenden von PentaBDE und OctaBDE sowie das Inverkehrbringen von Gegenständen, welche diese Stoffe enthalten, zu verbieten.

Über Einschränkungen bei bromierten Flammschutzmitteln wurde innerhalb der OECD und in diversen Nationen diskutiert [3]. Die OECD entwickelte im Jahre 1990 ein Risiko-Reduktionsprogramm, für welches ausgewählte bromierte Flammschutzmittel nominiert wurden, nämlich PBB, PBDE und TBBPA. Aufgrund des OECD-Risiko-Reduktionsprogrammes wurde 1995 weltweit mit den Produzenten von PBB und PBDE auf freiwilliger Basis eine Vereinbarung (Voluntary Industry Commitment, VIC) getroffen, die einerseits den Verzicht auf die Produktion sowie den Export und Import (Ausnahme DeBB in Europa) von PBB und andererseits für die kommerziell verwendeten PBDE ein striktes Risikomanagement beinhaltet. DecaBDE sollte demnach mindestens 97% rein sein, und OctaBDE sollte möglichst geringe Anteile an niederbromierten Diphenylethern aufweisen [4].

Unter der Leitung der Schweiz wird im Rahmen einer OECD-Koordinationsgruppe geprüft, welche weiteren konkreten Massnahmen im Umgang mit bromierten Flammschutzmitteln zu ergreifen sind, um die Belastung von Mensch und Umwelt mit diesen Stoffen zu vermindern.

Eine „ältere“ Regelung der EU (76/769/EWG) beinhaltet ein Verbot für den Einsatz von PBB in Textilien, sofern diese mit der Haut in Kontakt gelangen können [5]. In der EU sind PentaBDE und OctaBDE gemäss Richtlinie 2003/11/EG vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der RL 76/769/EWG ab dem 15. August 2004 verboten [6]. Die Richtlinie 2002/95/EG verlangt, dass nach dem 30. Juni 2006 neu in Verkehr gebrachte Elektro- und Elektronikgeräte keine PBBs und PBDE enthalten [7]. Dieses Verbot gilt auch für Ersatzteile, sofern sie nicht für Geräte bestimmt sind, die vor dem genannten Datum auf den Markt gekommen sind.

2. Bromierte Flammschutzmittel: Bedeutung und Umweltrelevanz

2.1 Bedeutung der bromierten Flammschutzmittel

Grundsätzlich können vier Gruppen von Flammschutzmitteln entsprechend ihrer Wirkungsweise unterschieden werden:

- a) Organische Verbindungen mit Halogenen → Unterbrechung der Radikalkettenmechanismen des Verbrennungsprozesses in der Gasphase; z.B. DecaBDE, chlorierte Paraffine
- b) Intumeszenz-Flammschutzsysteme → Ausbildung einer voluminösen, isolierenden Schutzschicht durch Verkohlung und gleichzeitiges Aufschäumen; z.B. Melamin durch Freisetzung von NH₃ und Bildung von N₂ und H₂O
- c) Phosphorhaltige Flammschutzmittel → Bildung einer festen Oberflächenschicht aus Phosphorverbindungen; z.B. Tris-(1-chloro-2-propyl)-phosphat (TCPP), roter Phosphor
- d) Anorganische Verbindungen mit Aluminium-, Magnesium-Hydroxiden → Zersetzung unter Energieverbrauch und Freisetzung von Wasser („Cooling“); z.B. Al(OH)₃, Mg(OH)₂.

Bromierte wie auch chlorierte Flammschutzmittel zeichnen sich durch eine hohe Effizienz und Polymerkompatibilität aus.

Der Verbrauch an Flammschutzmitteln in Westeuropa betrug im Jahre 2002 408'000 Tonnen [8]. Halogenierte Verbindungen stellen mengenmäßig nach den anorganischen Flammschutzmitteln die zweitwichtigste (und kostenmäßig die bedeutendste) Gruppe an Flammschutzmitteln dar. Rund 40% der flammgeschützten Kunststoffe enthalten in Westeuropa halogenierte Flammschutzmittel [8].

Weltweit wurden 1999 8'500 t PentaBDE, 3'800 t OctaBDE, 55'000 t DecaBDE, 121'000 t TBBPA und insgesamt 310'000 t bromierte Flammschutzmittel verwendet [9]. Mit Ausnahme von OctaBDE ist der Verbrauch steigend [9, 10]. HexaBB wurde schon seit Jahren in Europa und Amerika nicht mehr hergestellt. Die Produktion des letzten europäischen DecaBB-Produzenten wurde im Jahre 2000 eingestellt [11].

In der Regel werden bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen in Konzentrationen von ca. 5-15% verwendet; in Polystyrolschaum wird deutlich weniger, in Epoxidharz dagegen häufig mehr, bis zu 33%, eingesetzt [12].

Eingesetzt werden Kunststoffe mit bromierten Flammschutzmitteln vor allem in elektrischen und elektronischen Geräten sowie in Bauprodukten und im Fahrzeugbereich [13, 14].

Gemäss Morf [9] werden bromierte Flammschutzmittel in folgenden Anwendungen eingesetzt:

- | | |
|----------|---|
| PentaBDE | Gummiartikel (z.B. Fliessbänder), Bodenbeläge (z.B. Bahn), flexible PUR-Schäume (z.B. Möbel), Textilien, Leiterplatten (Platinen) |
| OctaBDE | ABS-, HIPS, Polyolefine- und Polyamid-Kunststoffe |

DecaBDE	in fast allen Kunststoffarten (PUR, ungesättigter Polyester, Epoxidharz, PE, PP, PS, PA, Latex, Textilien HIPS, PBT/PET, PC, Styrol-Butadien-Kautschuk); Kunststoffgehäuse, elektrische Bauteile, Kabel, Textilrückenbeschichtungen, Kunststofffolien im Baubereich
TBBPA	Additive Anwendung: ABS-, HIPS-Kunststoffe Reaktive Anwendung: EP-Harz, ungesättigter Polyester, PC

In der Schweiz wurden Ende 90er Jahre folgende Mengen an PBDE durch Produktekonsum „verbraucht“ [15]:

PentaBDE	1.5 t	Polsterungen, Textilien, Kunststoffe von Kraftfahrzeugen; früher auch in Polyurethan-Montageschäumen
OctaBDE	22 t	Elektro- und Elektronikgeräten (67%) sowie Kraftfahrzeuge (33%); früher auch Baumaterialien wie Kunststofffolien (10%)
DecaBDE	320 t	Elektro- und Elektronikgeräte insbesondere EDV-/Bürogeräte (45%), Kraftfahrzeuge (30%), Baumaterialien insbesondere PE-Folien (25%); früher zusätzlich auch Dämmstoffe
TBBPA	570 t	83% in Elektro- und Elektronikgeräten, wovon 83% in Computern und 11% in Unterhaltungselektronikgeräten; früher auch Baumaterialien und Kraftfahrzeuge. Wichtigstes bromiertes Flammschutzmittel

Von den in den letzten beiden Jahrzehnten auf dem Markt gebrachten flammgeschützten Produkten stehen heute noch folgende Mengen an Flammschutzmitteln im Einsatz (sogenanntes „Lager im Konsum“, [15]): 500 t PentaBDE, 680 t OctaBDE, 5600 t DecaBDE und 5600 t TBBPA. Aus dem „Lager im Konsum“ diffundieren jährlich etwa 1.9 t PentaBDE, 0.4 t OctaBDE, 2.1 t DecaBDE und 0.3 t TBBPA, welche sich alle nahezu vollständig in der Pedo-/Lithosphäre ablagern [15]. Beachtenswert ist, dass trotz des hohen Lagerbestandes an DecaBDE dessen Emission nicht wesentlich höher ist wie diejenige von PentaBDE.

In der Schweiz waren im Jahre 2002 je ca. 20 Zwischenprodukte auf der Basis von DecaBDE bzw. TBBPA beim BAG registriert [16]. Produkte mit PBB, PentaBDE und OctaBDE waren zu diesem Zeitpunkt keine registriert.

Dem Flammschutzmittelmarkt im Allgemeinen sowie den bromierten Flammschutzmitteln im Besonderen wird ein weltweit starkes Wachstum von durchschnittlich 5% bzw. 6% prognostiziert [14, 17]. Jürgen Troitzsch, ein führender Flammschutzmittel-Experte, verweist auf die steigende Tendenz von flammgeschützten Kunststoffen im Baubereich aufgrund von brandschutztechnischen Anforderungen (z.B. angestrebte europäische Harmonisierung). Und, obwohl vermehrt halogenfreie Flammschutz-Systeme entwickelt werden, sei davon auszugehen, dass Systeme auf der Basis von Brom in ihren Eigenschaftsspektren weiter verfeinert und zunehmend umweltneutral gestaltet werden [17]. Im Bereich der Unterhaltungs- und Büroelektronik werden in Europa aufgrund des Drucks von Konsumentenorganisationen fast ausschliesslich halogenfreie Produkte eingesetzt (Ausweichen von brom- auf phosphorhaltige Flammschutzmittel) [14].

2.2 Umweltrelevanz von bromierten Flammschutzmitteln und Antimon

Neueste Untersuchungen belegen, dass die Freisetzung von polybromierten Diphenylethern in die Umwelt massiv zugenommen hat [18, 19]. Zu den nachteiligen Eigenschaften der genannten Flammschutzmittel gehört, dass sie biologisch schlecht abbaubar sind, sich in der Nahrungskette anreichern und bei ihrer Verbrennung oder bei höheren Verarbeitungstemperaturen die sehr toxischen, polybromierten Dibenzofurane entstehen können [22-26]. Die EU hat ihre Risikobeurteilungen für PentaBDE und OctaBDE abgeschlossen [38, 39] und weitere für TBBPA sowie HBCD sind in Bearbeitung [8]. DecaBDE wird als weniger problematisch erachtet als die niedriger bromierten Diphenylether; unklar ist allerdings zur Zeit, ob DecaBDE in der Umwelt oder in Lebewesen zu niederbromierten Diphenylethern transformiert werden kann.

PBDE werden nicht nur in Muscheln, Fischen, Meeressäugern angereichert [26, 27], sondern auch in Muttermilch. Währenddem 1973 die Milch von Japanerinnen keine nachweisbaren Gehalte an PBDE enthielt, sind heute Gehalte von 0.6-4 ng/g Lipid zu finden [27]. Die Kongenerhäufigkeitsverteilung hat sich in diesem Zeitraum hin zu höher bromierten Diphenylethern verschoben (weniger TriBDE, mehr Penta- und HexaBDE). Neonatale Exposition zu 2,2',4,4'-TetraBDE (in der Literatur auch BDE-47 genannt) und 2,2',4,4',5-PentaBDE (PDE-99) können neurotoxische Effekte im adulten Lebewesen erzeugen [28]. Des Weiteren wurde für PentaBDE sowie TBBPA eine endokrine Wirkung aufgrund der hohen Affinität zum Thyroid-Hormon-Rezeptor nachgewiesen [18].

Trotz niedriger Dampfdrücke von Flammschutzmitteln kann deren Emission aus Kunststoffprodukten mittels Emissionsprüfkammern quantifiziert werden (methodisch für Flammschutzmittel mit bis zu 6 Bromatomen geeignet). Für PBDE wurden Emissionsraten von 0.2-6.6 ng/m²*h und für HBCD 0.1-29 ng/m²*h gemessen; DecaBDE konnte nicht nachgewiesen werden [29].

Zur Beurteilung und Bedeutung der bromierten Flammschutzmittel liegen verschiedene Monografien und Übersichtsartikel vor [20-22, 32-37]. Die zuletzt angegebene Literaturstelle enthält eine umfassende Liste von bromierten Flammschutzmitteln samt Strukturformeln.

Als Ergänzung zu bromierten Flammschutzmitteln wird in Kunststoffen oftmals auch Antimontrioxid (Sb_2O_3) eingesetzt, da dieses synergistische Wirkung zeigt (erleichtert unter thermischer Belastung den Zerfall von halogenierten Verbindungen durch die Bildung von halogenierten Antimonverbindungen, die selber mit den OH- und H-Radikalen in der Flamme reagieren). Dessen EU-Kennzeichnung ist der R-Satz 40 „Verdacht auf krebszeugende Wirkung“ zugeordnet [30]. In den Kehrichtverbrennungsanlagen wird das flüchtige Antimon freigesetzt und bei der Rauchgasreinigung als bedeutsamer Reststoff aufgefangen (1-5 g/kg). In aquatischen Systemen kommen Sb(III) und Sb(V) vor, wobei hauptsächlich das oxidierte, mobile Anion $Sb(OH)_6^-$ vorkommt [31].

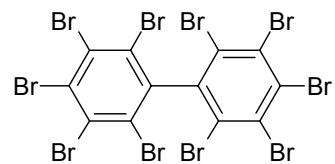
3. Zur Methodik

3.1 Begriffe

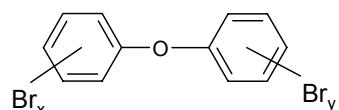
3.1.1 Zielverbindungen

Bei den zu untersuchenden Substanzen - im Bericht auch Zielverbindungen genannt - handelt es sich um PentaBDE, OctaBDE, DecaBDE, DecaBB (gehört zu den PBB), TBBPA und HBCD. Nachfolgend die Formeln der untersuchten Zielverbindungen.

Abb. 1 Strukturformeln der untersuchten Zielverbindungen

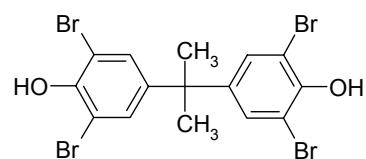


Decabromobiphenyl (DecaBB)

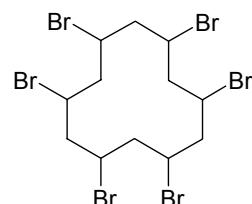


$x, y = 1$ bis 5

Polybromierte Diphenylether (PBDE)
z.B. PentaBDE, OctaBDE, DecaBDE



Tetrabromobisphenol A (TBBPA)



Isomer von Hexabromcyclododecan (HBCD)

Auf dem Markt erhältlich sind die PBDE in Form von PentaBDE, OctaBDE und DecaBDE; diese enthalten jeweils nicht nur die Isomeren gleicher Bromzahl (z.B. 2,2',4,4',5-PentaBDE im Handelsprodukt PentaBDE) sondern auch Kongenere mit mehr und weniger Bromatomen (z.B. 2,2',4,4'-TetraBDE im Handelsprodukt PentaBDE).

3.1.2 Additive und reaktive Flammenschutzmittel

Grundsätzlich werden additive und reaktive Flammenschutzmittel unterschieden. Additive Flammeschutzmittel werden dem Kunststoff „additiv“ beigemengt. Reaktive Flammenschutzmittel werden chemisch an die Kunststoffmatrix gekoppelt und können demnach nicht hinausdiffundieren – es sei denn es handle sich um geringe nicht eingebaute Reste. Sämtliche oben aufgeführten Zielverbindungen können additiv eingesetzt werden, währenddem TBBPA als einziges sowohl additiv wie auch reaktiv eingesetzt werden kann. Prominentes Beispiel ist die reaktive Verwendung von TBBPA in Platinen (aus Epoxidharzen).

Die in diesem Projekt durchgeführten Halogen- (Beilstein) und Brombestimmungen (Neutronenaktivierung, Röntgenfluoreszenz) erfassen sowohl additive wie auch reaktive bromierte Flammeschutzmittel. Die Einzelsubstanz-Identifikation mittels Auflösung/Extraktion und anschliessender gaschromatographischer Analyse (GC/ECD) vermag lediglich additive Flammenschutzmittel aus der Kunststoffmatrix zu bestimmen.

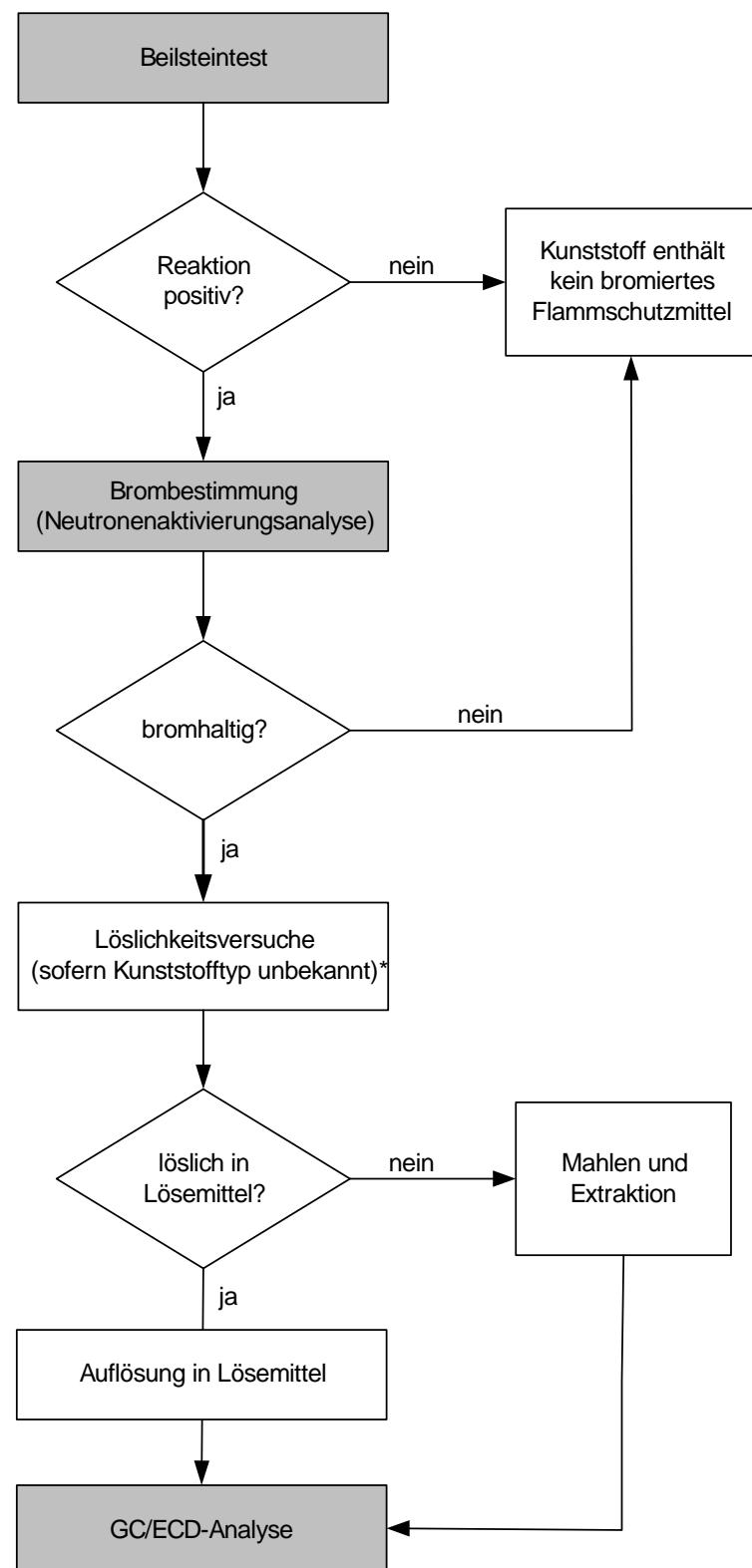
3.2 Analysestrategie und Methodenentwicklung

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde eine Analysestrategie gewählt sowie eine Methode zur Ermittlung und Bestimmung der bromierten Flammenschutzmittel mittels Gaschromatographie erarbeitet [38]. Die dreistufige Analysestrategie bestehend aus Beilsteintest, Neutronenaktivierungsanalyse und gaschromatographischer Methode ist in Abb. 2 dargestellt.

Mittels Beilstein-Test wurden die halogenhaltigen Kunststoffe ermittelt, damit die halogenfreien (d.h. bromfreien) Kunststoffe von der weiteren aufwändigeren Analytik ferngehalten werden konnten. Es konnte ferner nachgewiesen werden, dass der Beilstein-Test bei Bromgehalten im Prozentbereich keine falsch negativen Resultate lieferte, d.h. der Beilstein-Test zeigt zuverlässig an, wenn bromierte Flammenschutzmittel im Kunststoff vorhanden sind (persönliche Mitteilung, Amt für Umweltschutz und Energie Basel-Landschaft).

Brom und Antimon wurden primär mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) bestimmt, da die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) aufgrund von Matrixeffekten nur mit einem Mehraufwand und bei Verfügbarkeit von speziellem Referenzmaterial einsetzbar ist. Aufgrund von detaillierten Abklärungen wurde die Probenmenge gegenüber derjenigen von Frey [38] deutlich reduziert (10 mg), womit eine höhere Genauigkeit der Resultate gewährleistet werden konnte [39]. Enthält ein Kunststoff weder Brom, Antimon, Kalium noch Natrium im Prozentbereich, ergeben sich sehr günstige Nachweisgrenzen. Ebenfalls hat sich gezeigt, dass die Resultate von Granulat und Pulver nicht wesentlich unterschiedlich sind

Abb. 2: Dreistufige Analysestrategie zur Ermittlung und Quantifizierung der bromhaltigen Zielverbindungen.



* Duroplaste werden direkt gemahlen und extrahiert

Mittels GC/ECD - nach einer Probenaufarbeitung gemäss dem Auflösungs- bzw. Extraktionsverfahren - können die als Zielverbindungen definierten Flammschutzmittel quantitativ bestimmt werden [38]. Die Ausweitung der Methode auf die Bestimmung weiterer additiv eingesetzter bromierter Flammschutzmittel ist zum Teil begrenzt durch die Zersetzung dieser Verbindungen während der Chromatographie und wäre für jeden Fall einzeln zu beurteilen. Die Methode zur Bestimmung der bromierten Flammschutzmittel mittels GC/ECD konnte im Amt für Umweltschutz und Energie des Kantons Basel-Landschaft nachvollzogen werden. Bezüglich der Kapillarsäule hat sich gezeigt, dass die Wahl des Säulenmaterials entscheidend ist [39].

Bilder zur Analytik



Foto 1:
Neutronenaktivierung: Operateur am Steuerpult des Reaktors



Foto 2:
Neutronenaktivierung: Reaktoraufsatz für Steuerung und Probeneinführung



Foto 3:
Neutronenaktivierung: Blick auf den Reaktorkern mit den Brennelementen



Foto 4:
Neutronenaktivierungsanalyse/Messung: Zwecks Personenschutz wird die aktivierte Probe mit einer langen Zange in das geöffnete Gamma-Spektrometer eingeführt. Die dicke Bleiummantelung schirmt die Messkammer vor äusserer Fremdstrahlung ab. Die 15-minütige Messung erfolgt durch den am Boden der Ummantelung befindlichen Germanium-Detektor, der die elementspezifischen Energielinien der aktivierten Proben (Radionukleid-Zerfall) misst. Unter dem Spektrometer befindet sich der für die Kühlung des Germanium-Detektors erforderliche flüssige Stickstoff.



Foto 5:
GC/ECD (Gaschromatograph mit Elektronen-einfangdetektor), Injektion einer Probe



Foto 6:
GC/MSD (Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer)

3.3 Kurze Methodenbeschreibung

3.3.1 Beilstein-Test zur Bestimmung der An-/Abwesenheit von Halogenen

Ein Kupferdraht wurde in der Bunsenbrennerflamme ausgeglüht und noch heiss mit einem Kunststoffschnipsel in Berührung gebracht, worauf der Draht erneut in die nichtleuchtende Flamme gehalten wurde. Im Falle einer positiven Probe resultierte eine deutlich grüne bis blaue Flammenfarbe. Der Test wurde für jede Probe 2-3 mal durchgeführt

3.3.2 Neutronenaktivierungsanalyse zur Brom- und Antimonbestimmung

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) ist eine kernphysikalische Methode zur quantitativen Analyse von bestimmten Elementen. Die Aktivierung der Proben mit thermischen (d.h. langsamem) Neutronen erfolgte im Forschungsreaktor des Instituts für Physik der Universität Basel. Die Identifizierung und Quantifizierung der durch die Bestrahlung entstandenen radioaktiven γ -Nuklide (Gammastrahler) wurde am Kantonalen Labor Basel-Stadt mittels hochauflösendem Ge-Detektor durchgeführt. Die Aktivitätsmessung auf den nuklidspezifischen Energielinien unter Berücksichtigung der Halbwertszeit und verstrichener Zeit seit der Aktivierung ermöglicht die quantitative Bestimmung einzelner Elemente (Brom, Antimon). Detaillierte Angaben zur Methode siehe in den Berichten von Frey [38] und Wegmann et al. [39].

Die meisten Brombestimmungen des vorliegenden Projekts wurden mit NAA durchgeführt; ein Schwerpunktllabor (Service cantonal de toxicologie industrielle contre les pollutions intérieures, Genève) ermittelte den Bromgehalt allerdings mittels Röntgenfluoreszenz.

3.3.3 Bestimmung der bromierten Flammschutzmittel mittels GC/ECD

Der Kunststoff wurde zerkleinert (max. 3x3x3 mm) oder direkt als Granulat der Aufarbeitung zugeführt. Aufgrund der ungenügenden Resultate bei der Probenaufarbeitung durch Umfällung wurde das äusserst einfache Auflösungsverfahren, bei welchem der Polymeranteil nicht ausgefällt wird, entwickelt.

Löslichkeit wichtiger Thermoplaste [38]

Kunststoff	Lösungsmittel
ABS, PMMA	Aceton
Polyolefine (PE, PP)	Toluol
PC, PS, HIPS	Dichlormethan
PA	N,N-Dimethylformamid
PVC	Tetrahydrofuran

Falls der Kunststofftyp der Probe nicht bekannt war, mussten zuerst Löslichkeitsversuche durchgeführt werden. Bei erfolgreicher Auflösung entsteht durch die im Kunststoff enthaltenen Füllstoffe und Synergisten in der Regel eine trübe Suspension.

Für die wenigen Proben, die nicht in Lösung gingen sowie für Duromere musste eine Extraktion durchgeführt werden (Versprödung in flüssigem Stickstoff, Mahlen mittels Ultrazentrifugalmühle, Rückfluss-Extraktion mit Toluol).

Ist der Kunststoff löslich oder wurde das Flammenschutzmittel mittels eines Extraktionsverfahrens herausgelöst, ermöglicht die Gaschromatographie (GC/ECD) die Bestimmung der Einzelstoffe. Die Funktionsweise des ECD (electron capture detector) beruht darauf, dass Substanzen mit elektronegativen Anteilen (z.B. halogenierte Verbindungen) thermische Elektronen einfangen und dadurch negative geladene Ionen bilden. Gemessen wird die Menge der eingefangenen Elektronen, welche von Gehalt und Struktur der nachzuweisenden Verbindung abhängt. Als interner Standard zur Quantifizierung wurde Decachlorbiphenyl (PCB 209) verwendet. Die Identifikation erfolgte über die Retentionszeit (DecaBB, DecaBDE, TBBPA) und allenfalls zusätzlich über das Peakmuster (OctaBDE).

Der Erfolg dieses Verfahrens ist einerseits auf die hohen Einsatzkonzentrationen der Flammeschutzmittel in Kunststoffen und andererseits auf die äußerst hohe Empfindlichkeit des ECD auf die untersuchten Substanzen zurückzuführen, welche es erlaubt, die Probelösungen so weit zu verdünnen, dass der enthaltene Polymeranteil die gaschromatographische Bestimmung nicht wesentlich beeinträchtigt.

Die Nachweisgrenzen dieses Verfahrens liegen für DecaBDE und TeBBPA bei 0.2% bzw. 0.1% bezüglich der Kunststoffprobe und dürften für OctaBDE und PentaBDE in demselben Bereich liegen. Durch eine geringere Verdünnung der Probenstammlösung wäre - bei Bedarf - auch eine deutliche Senkung der Nachweisgrenze möglich.

Für die Erfassung weiterer Substanzen könnte diese Methode ebenfalls geeignet sein; detaillierte Abklärungen wurden allerdings nicht durchgeführt. In einer Kunststoffprobe wurde vermutlich 1,2-Dibrom-4-(1,2-dibromethyl)cyclohexan und in einer andern mit Sicherheit 2,4,6-Tribromphenol nachgewiesen, welche beide als Flammenschutzmittel verwendet werden.

3.3.4 Weitere Screening-Verfahren

Neben der NAA vermag auch die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) den schnellen Nachweis von Brom und des häufig als Synergist in Form von Antimontrioxid eingesetzten Antimons erbringen. Die NAA bietet den Vorteil der quantitativen Bestimmung, was bei der RFA aufgrund von Matrixeffekten nur mit einem Mehraufwand und bei Verfügbarkeit von speziellem Referenzmaterial möglich ist.

Die Massenspektrometrie mit direkter Probenzuführung (DPMS) erlaubt zumindest teilweise den Nachweis additiv eingesetzter bromierter Flammenschutzmittel, vor allem, wenn es sich um Flammenschutzmittel wie DecaBB oder DecaBDE handelt, welche eine hohe Molekülmasse und einen hohen Bromierungsgrad aufweisen.

Da im Rahmen des Projekts die quantitative Bestimmung des Bromgehalts als Bestandteil der Untersuchung gefordert war, wurde von den drei möglichen Screening-Methoden (NAA, RFA, DPMS) die NAA eingesetzt (siehe Abb. 2). Sofern nur eine (semi)quantitative Bestimmung des Bromgehalts gewünscht wird, so käme auch die RFA in Frage. Und falls lediglich auf bestimmte bromierte Flammenschutzmittel getestet werden müsste, so wäre die DPMS eine weitere mögliche Methode.

4. Laborvergleich hinsichtlich der Bestimmung von bromierten Flammenschutzmitteln

4.1 Grundsätzliches und Anforderungen an die Richtigkeit

Die Erfahrungen bezüglich der Bestimmung von bromierten Flammenschutzmitteln in den einzelnen, an der Schwerpunktaktion partizipierenden Labors waren sehr unterschiedlich. Teilweise musste die Analysenmethode erstmals im eigenen Labor eingeführt werden, währenddem andere Labors umfassende Analysenerfahrung aufwiesen bzw. an der Methodenentwicklung beteiligt waren (siehe Kap. 3). Die Arbeitsgruppe „Untersuchung von Flammenschutzmitteln“ beschloss die Durchführung eines Ringversuchs im Sinne eines „Laborvergleichs“.

Während mit der Methodenvorprüfung, der Methodenprüfung und dem Methodenvergleich Analysenvorschriften geprüft werden, dient der Laborvergleich der Qualitätskontrolle der in den einzelnen Laboratorien durchgeführten Analysen. Er ermöglicht sowohl eine Beurteilung der Übereinstimmung von Resultaten aus verschiedenen Laboratorien als auch der Richtigkeit der im einzelnen Laboratorium erzeugten Messwerte. Der Laborvergleich wurde grundsätzlich gemäß Lebensmittelbuch Kap. 60B Punkt 3.4 realisiert [40].

Der Laborvergleich unterscheidet sich von anderen Ringversuchen vor allem durch die freie Wahl der Analysenmethode für das einzelne teilnehmende Laboratorium. Der Schwerpunkt der Auswertung liegt auf der graphischen Darstellung der Resultate und zeigt in erster Linie dem einzelnen teilnehmenden Laboratorium, ob es die gesteckten Ziele erreicht hat und damit geeignet ist als Analysenlaboratorium im Rahmen der geplanten Schwerpunktaktion mitzuwirken. Es ist allerdings im Allgemeinen nicht zulässig, aus den Ergebnissen eines Laborvergleichs statistische Kenngrößen für die eingesetzten Analysenmethoden abzuleiten.

Das Ziel der Schwerpunktaktion bestand primär in der Abklärung, inwieweit heute bromierte Flammenschutzmittel eingesetzt werden und nur sekundär in der Bestimmung des exakten Gehalts an bromierten Flammenschutzmitteln. Als Kriterium für eine erfolgreiche Ringversuchsteilnahme wurden durch die Arbeitsgruppe die folgenden Ziele definiert:

- Zweifelsfreie Identifikation von PentaBDE, OctaBDE und DecaBDE sowie von TBBPA; nach Möglichkeit zudem von HBCD (Zielverbindungen)
- Ermittlung der Tauglichkeit der Beilstein-Methode als Schnelltest für die Bestimmung der Anwesenheit von bromierten Flammenschutzmitteln (Zielverbindungen)
- Quantitative bis semiquantitative Bestimmung der Zielverbindungen in für die Fragestellung relevanten Kunststoffarten; Richtigkeit: max. Abweichung vom Referenzgehalt: ca. 30-50%

4.2 Konzept des Ringversuchs

Folgende Laboratorien beteiligten sich am Ringversuch:

- Kantonales Labor Aargau (als organisierendes Labor)
- Amt für Umweltschutz und Energie Basel-Landschaft
- Kantonales Labor Zürich
- Kantonales Labor Basel-Stadt
- Service cantonal de toxicologie industrielle et de protection contre les pollutions intérieures, Genève
- EMPA Dübendorf

Die im Kantonalen Labor Aargau entwickelte Methode [38] wurde den Ringversuchsteilnehmern zur Verfügung gestellt (interne Bezeichnung SOP C00075.2 D, Stand 9.5.2000). Diese Methode kann auch für die Bestimmung des marktrelevanten Flammschutzmittels HBCD eingesetzt werden.

Referenzmaterialien:

Im Rahmen des Ringversuchs mussten 6 Referenzmaterialien (Proben) hinsichtlich Art und Gehalt an bromierten Flammschutzmitteln bestimmt werden. Lediglich das organisierende Kantonale Labor Aargau hatte Kenntnis über Art und Gehalt der bromierten Flammschutzmittel.

Tab. 1 Liste der im Ringversuch eingesetzten Referenzmaterialien

Probe	Substanz	Gehalt (%)	Quelle der Gehaltsangabe	Kunststoff
1	Octabromdiphenylether Tetrabrombisphenol A	2.7 13.9	Analytische Bestimmung durch Kantonslabor Aargau	ABS
2	Decabrombiphenyl	11	Hersteller	Granulat PS
3	Decabromdiphenylether	40	Hersteller	PE low density
4	Hexabromcyclododecan	0.7	Hersteller	PS weiss
5	Blindprobe bez. Zielverbindungen	-	Hersteller	PA
6	Blindprobe bez. Beilstein (Beilstein-negativ)	-	Analytische Bestimmung durch Kantonslabor Aargau	PS

Referenzstoffe:

Den Ringversuchsteilnehmern wurden zudem folgende Referenzsubstanzen zur Verfügung gestellt: Decabrombiphenyl (ADINE 0102, elf atochem, techn. Qualität), Octabromdiphenylether (DE 79, Great Lakes, techn. Qualität), Tetrabrombisphenol A (Aldrich, 97%), Decabromdiphenylether (Aldrich 98%), 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan (Fluka 95%). Ferner wurden Pentabromdiphenylether (EGT Chemie, techn. Qualität) und Decabrombiphenyl (EGT Chemie, 99%) empfohlen.

4.3 Auswertung des Ringversuchs

4.3.1 Screening auf halogenhaltige Kunststoffe

Der Beilstein-Test wurde von den Labors 1-4 durchgeführt. Für die Proben 1-5 wurden durchwegs positive Reaktionen ermittelt; zwei Labors ermittelten allerdings für die „schwach bromierte“ Probe 4 mit deutlich unter 1 % HBCD eine negative Reaktion. Offensichtlich liegt diese Probe an der Grenze der Empfindlichkeit des Beilstein-Tests. Bromierte Flammschutzmittel werden allerdings üblicherweise mit mehr als 1% eingesetzt. Erfahrungen zeigten, dass durch langsames Erhitzen des Drahtes von hinten nach vorne, die Nachweisgrenze auf ausreichende 0.5-1 % gesenkt werden kann. Alle Labors haben zudem die Blindkontrolle (Probe 6) als solche erkannt.

4.3.2 Bestimmung der bromierten Flammschutzmittel

Im Ringversuch wurde die vom Kantonalen Labor Aargau entwickelte GC/ECD-Methode (SOP C00075.2 D, Stand 9.5.2000) allen Teilnehmern zur Verfügung gestellt, die Verwendung weiterer Methoden jedoch offen gelassen (siehe Tab. 2). Labor 5 identifizierte die Zielverbindungen mittels Fourier transformierter Infrarot-Analyse (FTIR). Da mit dieser Methode jedoch nicht quantifiziert werden kann, wurde der Flammschutzmittelgehalt basierend auf dem Bromgehalt (Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenz) berechnet. Die Methode des Labors 6, Massenspektrometrie mit direkter Probenzuführung (DPMS), ermöglichte die Identifizierung von bromierten Flammschutzmitteln hingegen aber keine Quantifizierung.

Probenaufarbeitung:

Gewisse Unterschiede zeigten sich in der Wahl des Lösungsmittels für die Auflösung bzw. für die Extraktion. Während die Labors 1 und 2 jeweils 4 Proben auflösen konnten und zwei Extraktionen vornahmen, entschied sich Labor 4 die Extraktion bei sämtlichen Proben vorzunehmen. Labor 3 setzte andere Arten von Lösungsmitteln ein und vermochte damit sämtliche Kunststoffe aufzulösen (z.B. Verwendung von Tetrahydrofuran und Benzylalkohol). Aufgrund des Ergebnisses des Ringversuchs kann die Strategie „Auflösung“ wie auch die Strategie „Mahlen/Extrahieren“ mit Erfolg appliziert werden. Die Laboratorien 5 und 6 haben die Proben ohne Probenaufbereitung gemessen.

Tab. 2 Ringversuch „Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen“: Angaben zur Art der Probenaufarbeitung

Labor-Nr.	1		2		3		4	
Probe	Strategie	Lösungsmittel	Strategie	Lösungsmittel	Strategie	Lösungsmittel	Strategie ¹⁾	Lösungsmittel
1	Auflösung	Dichlormethan	Auflösung	Dichlormethan	Auflösung	Aceton	Extraktion	Toluol
2	Extraktion	Toluol	Extraktion	Toluol	Auflösung	Tetrahydrofuran	Extraktion	Toluol
3	Auflösung	Toluol	Auflösung	Toluol	Auflösung	p-Xylol	Extraktion	Toluol
4	Auflösung	Dichlormethan	Auflösung	Dichlormethan	Auflösung	Tetrahydrofuran	Extraktion	Toluol
5	Extraktion	Toluol	Extraktion	Toluol	Auflösung	Benzylalkohol	Extraktion	Toluol
6	Auflösung	Dichlormethan	Auflösung	Dichlormethan	Auflösung	Tetrahydrofuran	Extraktion	Toluol

¹⁾ alle Proben wurden gemahlen

Sämtliche Ringversuchsteilnehmer führten für jede Probe in der Regel mindestens zwei Analysen durch. Sämtliche 6 Labors waren in der Lage die Zielverbindungen zu identifizieren. Die analytischen Abweichungen (höherer Wert/tieferer Wert) innerhalb der einzelnen Labors betrug bei den Doppelbestimmungen jeweils max. 13%. Eine geringfügig höhere Abweichung zeigte ein Labor hinsichtlich OctaBDE und eine allerdings deutlich höhere Abweichung hinsichtlich HBCD; letzteres liegt allerdings in relativ geringer Konzentration vor.

Tab. 3 Ringversuch "Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen": Analytische Abweichung bei zwei Bestimmungen

Labor		1	2	3	4
Probe	Substanz	Analytische Abweichung bei Doppelbestimmung (%) ¹⁾			
1	OctaBDPE	0	12.7	0	17.1
	TBBPA	2.8	4.9	12.1	11.8
2	DecaBB	8.4	7.4	7.1	3.8
3	DecaBDE	7.6	5.3	0.5	6.5
4	HBCD	11.8	7.2	9.1	80

¹⁾ höherer/tieferer Wert

Die Quantifizierung der bromierten Substanzen durch die Labors 1 - 5 führte zu Standardabweichungen von 10-18% (DecaBB, DecaBDE, HBCD) bzw. max. 30% (TBBPA, OctaBDE).

Die maximale Abweichung vom Referenzgehalt (Firmenangabe) betrug für die Proben 2-4 bis zu 30% (DecaBB, DecaBDE, HBCD), was im Kontext der Rahmenbedingungen als recht gutes Ergebnis betrachtet wird. Bei Probe 1 wurde die maximale Abweichung auf den Mittelwert bezogen, da keine Firmenangabe vorlag. Für die zwei in Probe 1 bestimmten Substanzen ist die maximale Abweichung vergleichsweise hoch (ca. 40%). Bei dieser Probe lagen jeweils drei Bestimmungen nahe beieinander (max. Abweichung ca. 10%), währenddem der vierte Wert deutlich davon abwich.

Tab. 4 Ringversuch „Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen“: Ermittelte Gehalte an bromierten Flammschutzmitteln

		Gehalt (%) ¹⁾							Std.abw.	Std.abw. / Mittelwert (%)	Gehalt gemäss Angabe des Herstellers (%)	Max. Abw. vom Referenzwert ⁵⁾ (%)
Labor-Nummer		1	2	3	4	5	6	Mittelwert ²⁾				
Probe	Substanz	GC/ECD	GC/ECD	GC/ECD	GC/ECD	FTIR/RFA ³⁾	DPMS ⁴⁾					
		C000075.2D	C000075.2D	C000075.2D	C000075.2D mit Abweichungen							
1	OctaBDE	2.8	2.7	5	3.6	Hinweis	PBDE (hoch)	3.5	1.1	30	keine	42
	TBBPA	14.6	14.7	14.9	24.8	20	ja (hoch)	17.8	4.5	25	keine	39
2	DecaBB	11.2	9.5	8.7	13.6	11.8	ja (hoch)	11.0	1.9	18	11	24
3	DecaBDE	38.2	38.8	43.7	52.4	48	PBDE (hoch)	44.2	6.1	14	40	31
4	HBCD	0.5	0.66	0.69	0.7	0.7	ja	0.7	0.1	10	0.7	23
5	keine Zielverb.	kein Nachweis	kein Nachweis	kein Nachweis	kein Nachweis	kein Nachweis	Tribromstyrol in Spuren ⁶⁾				keine	
6	keine Zielverb.	kein Nachweis	kein Nachweis	kein Nachweis	kein Nachweis	kein Nachweis					keine	

¹⁾ Angegeben wird der Mittelwert aus 2 Bestimmungen in jedem Labor; ausser bei den Labors 5 und 6

²⁾ Werte der Laboratorien 1-5 berücksichtigt; ausser bei Probe Nr. 1 wurden für OctaBDE nur Werte der Labors 1-4 berücksichtigt

³⁾ Identifizierung der Substanz mittels FTIR und anschliessende Quantifizierung aufgrund des Bromgehalts, der mittels Röntgenfluoreszenz bestimmt wurde
Bei Probe Nr. 1: Annahme dass lediglich die Substanz TBBPA vorkommt, da OctaBDE nur schwaches Signal ergab

Bei Probe Nr. 4: IR Peaks, die auf HBCD passen; Stoffidentifikation aber nicht eindeutig möglich

⁴⁾ Massenspektrometrie mit direkter Probenführung

⁵⁾ Bei den Proben 2, 3 und 4 gilt die Angabe des Herstellers als Referenzwert; bei den übrigen Proben der im Ringversuch ermittelte Mittelwert

⁶⁾ vermutlich Spaltprodukt von einem höher molekularen Flammschutzmittel

Beispielhaft werden die Werte der Doppelbestimmungen von TBBPA (Probe 1) sowie DecaBDE (Probe 3) grafisch dargestellt (Abb. 3 und 4).

Abb. 3 Ergebnisse der Doppelbestimmungen der beteiligten Labors bezüglich Probe 1 (TBBPA). Der Mittelwert liegt bei 17.8% (gestrichelte Linie).

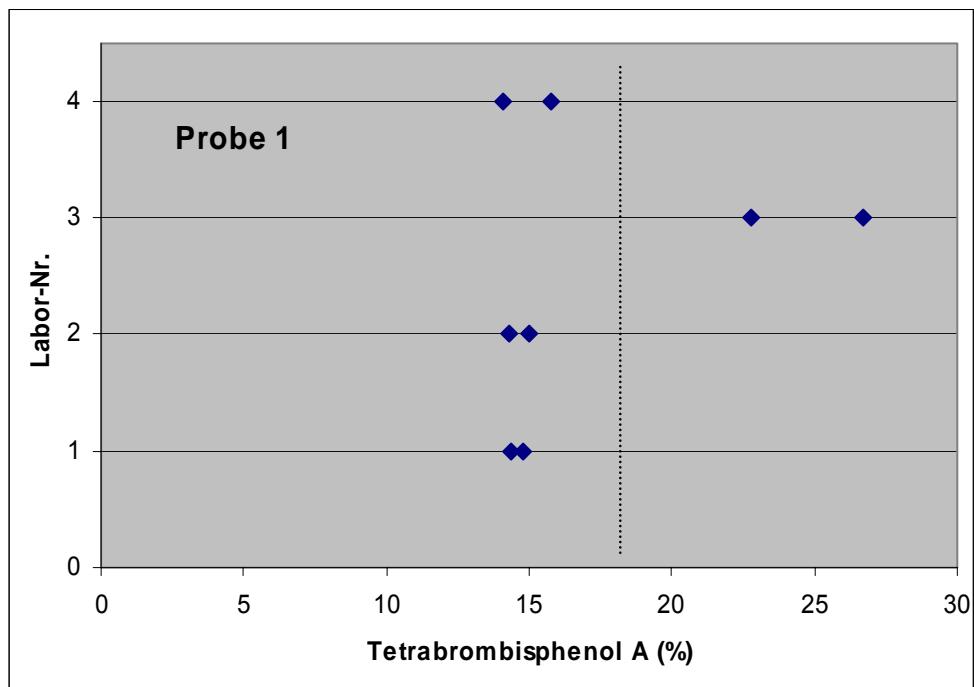
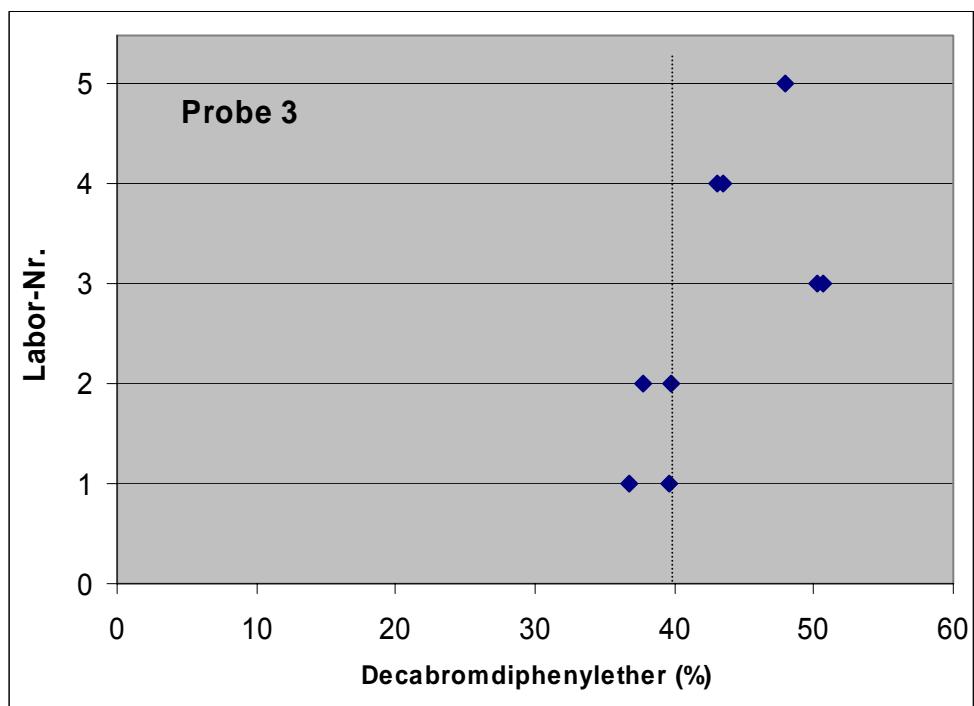


Abb. 4 Ergebnisse der Doppelbestimmungen von DecaBDE in Probe 3 durch die beteiligten Labors. Der Referenzwert liegt bei 40 % (Herstellerangabe, gestrichelte Linie).



Fazit:

Da die Ergebnisse des Ringversuchs den Anforderungen gemäss Kapitel 1.1 und 4.1 dieses Berichts entsprechen, wurde der Ringversuch durch die begleitende Arbeitsgruppe „Methodenentwicklung“ als erfolgreich beurteilt. Die Genauigkeit der Methode und der Labors ist hinsichtlich der Ziele der Schwerpunktaktion ausreichend. Das Ziel der Untersuchung bestand primär darin, die Verbreitung der Zielverbindungen und ihre ungefähren Gehalte zu ermitteln.

4.3.3 Brom- und Antimonbestimmung

Brom- und Antimongehalt wurden durch Labor 5 mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt:

Gehalt	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
Brom (%)	12	10	40	0.5	7	0
Antimon (%)	3-5	3-5	10-15	<0.1	2-3	<0.1

5. Überprüfung der „freiwilligen Selbsteinschränkung der Industrie“

5.1 Regelung der freiwilligen Selbsteinschränkung

Die OECD entwickelte im Jahre 1990 ein Risiko-Reduktionsprogramm, für welches ausgewählte bromierte Flammschutzmittel nominiert wurden, nämlich PBB, PBDE und TBBPA. In Jahre 1994 publizierte die OECD eine Monographie, welche sich zu Einsatz, Umwelt und Risikoreduktion äussert. In der Folge schlug die Industrie (Hersteller in der OECD) am 22. Juni 1995 in Paris der OECD eine freiwillige Selbsteinschränkung (Voluntary Industry Commitment, VIC) vor, welches die OECD akzeptierte.

Demnach sollte die OECD keine unmittelbaren Aktionen einleiten und die Industrie alle zwei Jahre über die erzielten Fortschritte berichten. Die freiwillige Selbsteinschränkung der Industrie enthielt Produktionsstopps für PBB (Ausnahme DecaBB in Europa) und für nicht-kommerzielle PBDE – hingegen aber keine Einschränkungen für die bisher gewerblich genutzten PBDE (DecaBDE, OctaBDE und PentaBDE). Ferner soll DecaBDE zu mindestens 97% rein sein und OctaBDE möglichst geringe Anteile an nieder bromierten Diphenylethern aufweisen. In der freiwilligen Selbsteinschränkung der Industrie ist die damals aktuelle Zusammensetzung der Kongenere von OctaBDE festgehalten:

DecaBDE:	0-3%
NonaBDE:	8-14%
OctaBDE:	26-35%
HeptaBDE:	43-58%
HexaBDE und PentaBDE:	1.4-12%

Die freiwillige Selbsteinschränkung beabsichtigte den Hexa- und PentaBDE-Anteil zu reduzieren, ohne aber überprüfbare Ziele festzuhalten.

Stark „verunreinigter“ DecaBDE hat gegenüber reinerem DecaBDE eine wesentlich höhere Toxizität. Höhere Anteile an nieder bromierten Diphenylethern führen nämlich zu einer Erhöhung der toxischen Wirkung.

Die obige Verwendung des Begriffs „Industrie“ beinhaltet die amerikanischen und europäischen Hersteller, welche im BFRIP (Brominated Flame Retardant Industry Panel: AKZO, Albemarle LA, AmeriBrom, Great Lakes Chemical West Lafayette) und EBFRIP (CEFIC's European Brominated Flame Retardant Industry Panel: Albemarle Belgium, Elf Atochem, Eurobrom, Great Lakes Chemical Frauenfeld) zusammengeschlossen sind und die freiwillige Selbsteinschränkung der Industrie unterzeichnet haben.

Im Februar 1996 haben die Japanischen Produzenten einen ähnlichen Vorschlag präsentiert.

5.2 Überprüfung der Zusammensetzung der polybromierten Diphenylether

Aktuelle Handelsproben der Great Lakes Chemical aus dem Jahr 1998 wurden der EMPA zur Analyse übergeben, welche mittels GC/MS die Zusammensetzung der Handelsprodukte DE-83R (DecaBDE), DE-79 (OctaBDE) und DE-71 (PentaBDE) ermittelte. In den Totalionenchromatogrammen der einzelnen Produkte wurden über die Signalhöhen bzw. -flächen die Anteile der einzelnen PBDE bestimmt.

Tab. 5 Analytische Ermittlung der Zusammensetzung von DecaBDE (Herstellung 1998) und Vergleich mit der Vorgabe gemäss freiwilliger Selbsteinschränkung der Industrie (VIC)

Anz. Bromatome der Diphenylether-Kongenere	Analytisch ermittelter Gehalt (%)	VIC-Vorgabe (%)
10 (Deca)	>94-98	97
9 (Nona)	<2	3
8 (Octa)	<2	0
4-7 (Tetra bis Hepta)	<2	0

Da ausser DecaBDE keine anderen Kongenere gefunden wurden, wird die diesbezügliche Reinheit unter Berücksichtigung der Nachweisgrenzen als > 94-98% betrachtet und demnach die VIC-Vorgabe eingehalten. In den frühen 70er Jahren wurde teilweise DecaBDE mit insgesamt über 20% an OctaBDE und NonaBDE vermarktet, während die jüngere Produktion maximal noch 2-3% von diesen Diphenylethern aufweist [15].

Tab. 6 Analytische Ermittlung der Zusammensetzung von OctaBDE (Herstellung 1998) und Vergleich mit typischer Zusammensetzung von OctaBDE aus dem Herstellungsjahr 1994

Anz. Bromatome der Diphenylether-Kongenere	Analytisch ermittelter Gehalt (%)	Anzahl Peaks	Typische Gehalte, 1994 [4] (%)
10 (Deca)	0	0	0-3
9 (Nona)	7.7	1	8-14
8 (Octa)	28.8	3	26-35
7 (Hepta)	56	1	43-58
6 (Hexa)	7.5	2	-
5 (Penta)	0	0	-
5-6 (Penta und Hexa)	7.5		1.4-12

Für Summe von PentaBDE und HexaBDE wurden Kongeneren-Muster erhalten, die typisch sind für Handelsprodukte aus dem Jahr 1994. Der bereits im Jahr 1994 mögliche untere Schwellenwert von 1.4 % für HexaBDE [4] wird allerdings nicht erreicht.

Tab. 7 Analytische Ermittlung der Zusammensetzung von PentaBDE (Herstellung 1998) und Vergleich mit typischer Zusammensetzung von PentaBDE aus dem Herstellungsjahr 1994

Anz. Bromatome der Diphenylether-Kongenere	Analytisch ermittelter Gehalt (%)	Anzahl Peaks	Typische Gehalte, 1994 [4] (%)
7 (Hepta)	1.0	1	-
6 (Hexa)	8.5	5	4-8
5 (Penta)	58.1	2	50-60
4 (Tetra)	32.3	1	24-38

Die Analyse zeigt, dass PentaBDE einen hohen Gehalt an TetraBDE aufweist und im üblichen Bereich einer Produktion aus dem Jahre 1994 liegt. Die freiwillige Selbsteinschränkung der Industrie enthält keine diesbezüglichen Vorgaben.

6. Gesamtschweizerische Schwerpunktaktion

6.1 Organisation

Das Kantonale Labor Aargau wurde vom BUWAL mit der federführenden Organisation einer Schwerpunktaktion beauftragt zwecks Untersuchung von bromierten Flammschutzmitteln (Zielverbindungen gemäss Kap. 3.1) in Produkten, die auf dem Markt erhältlich sind. Die kantonalen Fachstellen wurden mit Schreiben des BUWAL vom 6. März 2000 dazu eingeladen, Proben zu erheben. Von den am Ringversuch mitwirkenden Labors beteiligten sich folgende als Schwerpunktllabor: Kantonales Labor Aargau, Kantonales Labor Basel-Stadt, Service cantonal de toxicologie industrielle et de protection contre les pollutions intérieures, Genève sowie das Amt für Umweltschutz und Energie des Kantons Basel-Landschaft (Tab. 8). Ferner untersuchte das Kantonale Labor Zürich die Proben aus dem eigenen Kanton.

6.2 Probenerhebung

Die Probenahme wurde primär auf Importeure ausgerichtet, welche potentiell flammgeschützte Kunststoffe importieren oder herstellen. Mitunter wurden auch Proben erhoben, für welche lediglich die Vermutung vorlag, dass diese mit Flammschutzmitteln ausgerüstet sind. Häufig war der Importeur nicht in der Lage Auskünfte über den Flammschutz seiner Kunststoffe zu geben.

Für die Probenahme bestand die Zielsetzung, dass zumindest ein Drittel der erhobenen Proben mit bromhaltigen Flammschutzmitteln versehen ist (Bromnachweis). Dieses Ziel war nur mit Detailabklärungen bei der Probenahme zu erreichen, da neben organischen Bromverbindungen bekanntlich verschiedene Paletten weiterer Flammschutzmitteltypen eingesetzt werden, insbesondere phosphor- und stickstoffhaltige Verbindungen sowie Metallhydroxide/-hydroxycarbonate.

Die Probenahme erfasste folgende Produktgruppen und Produkte bzw. Produktbestandteile:

<i>Bürogeräte</i>	Personal Computer (Rückwand, Gehäuseteil, Tastatur, Frontabdeckung, Bildschirmabdeckung, Bauteil Fixiereinheit, Monitorkabel, Stromkabel, Platine, Breitbandkabel, PC-Maus), Telefon (Kabel), Laserdrucker (Gehäuse)
<i>Haushalt-Elektrogeräte</i>	Zeitschaltuhr, Espressomaschine (Gehäuse), Filtermaschine (Gehäuse), Luftbefeuchter (Innenteil), Girlande von Weihnachtsbeleuchtung, Nachtlicht
<i>Fahrzeugbau</i>	Handschuhfach (Schaumstoff), Sitzpolster (Schaumstoff), Türverkleidung (Schaumstoff), Platine der Klimaanlage, Scheibenheberschalter (Platine), Armaturenbrett, Zigarettenanzünder, Bodenteppich

<i>Elektromaterial</i>	Kabel, Stecker, Steckdosen
<i>übriger Baubedarf</i>	Rohrisolation (z.B. mit PIR-Schale), Isolation, EPS-Harz, Epoxidharz, Isolierplatte, Bodenbelag, Schutzhandschuhe, Betonschalung, Spritzgussmasse, Dampfsperre
Masterbatches	Kunststoffgranulate mit sehr hohem Flammschutzmittelgehalt zwecks geeigneter Zugabe als Flammschutz bei Kunststoffproduktion

Grundsätzlich hätten auch Möbel erhoben werden können, da Vorschriften bezüglich Brennbarkeit von Wohnungseinrichtungen bestehen (Grossbritannien). Die probenehmenden Kantone verzichteten allerdings auf die Erhebung solcher Proben. Offensichtlich ist die diesbezügliche Verbreitung von Flammschutzmitteln in der Schweiz marginal.

Gegenüber den Probenehmern wurde angeregt, insbesondere auch Proben auf der Basis von HIPS und ABS zu erheben, da bromierte Flammschutzmittel für den Einsatz in diesen Kunststoffarten prädestiniert sind.

Sofern eine Probe aus mehreren Kunststoffbestandteilen unterschiedlicher Art bestand, wurden diese als Teilproben separat analysiert.

6.3 Resultate

6.3.1 Datenbasis

An der in den Jahren 2000/01 durchgeführten Probenahme beteiligten sich insgesamt 12 kantonale Fachstellen (Tab. 8). Die Proben eines Kantons stammten aus einer anderen, früheren Kampagne und waren daher etwas älteren Datums. Die nachfolgend zusammengestellten Daten beinhalten zwei Vorprojekte des Jahres 1999 aus den Kantonen Basel-Landschaft und Aargau (siehe Kap.1.1 und Tab. 8). Das Amt für Umweltschutz und Energie Basel-Landschaft stellte seine Untersuchung in einem separaten Bericht „Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffen – eine orientierende Marktkontrolle als Grundlage für eine gesamtschweizerische Schwerpunktaktion“ zusammen [39].

Insgesamt wurden im Rahmen der Schwerpunktaktion 366 Produkte erhoben bzw. als 486 Teilproben der Analytik zugeführt. Die zur Anwendung gelangten Methoden sind in Tabelle 8 aufgeführt. Sämtliche Resultate werden nachfolgend gemäss den in Kapitel 6.2 aufgeführten Produktgruppen präsentiert. Bürogeräte, Haushalt-Elektrogeräte, Elektromaterial und übriger Baubedarf waren an der Untersuchung gleich stark vertreten (je ca. Hundert Proben), während dem der Fahrzeugbau etwas weniger berücksichtigt wurde und die Masterbatches, die mit Abstand kleinste Produktgruppe darstellte.

Tab. 8 Probenahmestatistik nach Kantonen

Kanton	Jahr Probenahme	Anzahl Proben		Analytik Zielverbindungen	
		Produkte	Teilproben "Proben"	Labor	Methode
AG	1999	60	106	AG	GC/ECD
AG	2000	31	79	AG	GC/ECD
BL	1999/2000	35	53	BL	GC/ECD
GE	2000	47	47	GE	FTIR
GL	2001	20	20	BS	GC/ECD
LU	2000	56	57	AG	GC/ECD
SO	2000	10	10	AG	GC/ECD
TI	2001	18	18	BS	GC/ECD
US	2001	24	24	BS	GC/ECD
ZG	2000	11	11	AG	GC/ECD
ZH	1997	39	46	ZH	GC/ECD
TG	2001	8	8	BL	GC/ECD
SG	2001	7	7	BL	GC/ECD
Total		366	486		

6.3.2 Ergebnisse des Beilsteintests

Der Beilsteintest wurde zwecks Selektion der halogenhaltigen Proben für die weiteren Analysen durchgeführt. Der Anteil Beilstein-positiver Proben bewegte sich zwischen 25% (Haushalt-Elektrogeräte, Fahrzeugbau) und 50% (Bürogeräte, Elektromaterial, Batches) (Tab. 9). Jede sechste Beilstein-positive Probe bestand aus PVC; von den insgesamt 33 PVC-haltigen Proben enthielten lediglich zwei Brom (Tab. 9).

Tab. 9 Ergebnisse des Beilsteintests und Anteil an untersuchten PVC-Proben

Produktgruppe	Anzahl Proben			
	total	Beilstein positiv ¹⁾	Beilstein negativ ²⁾	PVC ohne FSM ³⁾
Bürogeräte	104	53 ¹⁾	27	2
Haushalt-Elektrogeräte	95	23 ¹⁾	65	3
Fahrzeugbau	62	14	48	2
Elektromaterial	112	54	55	18
übriger Baubedarf	102	34	66	6
Masterbatch mit Flammenschutzmittel	11	6	5	0
Total	486	184	266	31

¹⁾ Für 47 Proben wurde kein Beilsteintest durchgeführt, hingegen aber eine Brombestimmung oder der Nachweis eines bromierten Flammenschutzmittels. Für 11 dieser Proben mit entsprechendem Nachweis erfolgte eine Zuordnung zu den Beilstein-positiven Proben

²⁾ Nicht berücksichtigt sind 36 Proben: 47 Proben ohne Beilsteintest abzüglich 11 Proben mit Bromnachweis

³⁾ Nicht berücksichtigt in dieser Spalte wurden 2 Proben, für die PVC und Brom nachgewiesen wurden; FSM = Flammenschutzmittel

6.3.3 Ergebnisse der Brombestimmung

Insgesamt wurden 124 der Beilstein-positiven Proben der Brombestimmung zugeführt. Von diesen enthielten 105 mehr als 0.1% Brom (Tab. 10). Diese Proben fielen fast ausnahmslos und etwa zu gleichen Teilen in die Gehaltsbereiche 0.5-5% und 5-25% Brom. Bei 19 Beilstein-positiven Proben konnten nur Spuren (<0.1%) oder überhaupt kein Brom nachgewiesen werden. Die bromhaltigen Proben verteilen sich wie folgt über die Produktgruppen: Bürogeräte (42%), Elektromaterial (21%), Haushalt-Elektrogeräte (14%), übriger Baubedarf (12%), Fahrzeugbau (7%) und Masterbatches (4%).

Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass Brom im Kunststoff in Form eines organischen bromierten Flammschutzmittels vorliegt.

Tab. 10 Bromgehalt in Beilstein-positiven Proben

Produktgruppe	untersucht	Anzahl Proben						Nachweis von bromierten FSM ¹⁾ (> 0.1 % Brom)	total > 0,1 % Brom ²⁾
		≤ 0,1	> 0,1 - 0,5	> 0,5 - 5	> 5 - 25	> 25			
Bürogeräte	46	2	0	13	27	0		4	44
Haushalt-Elektrogeräte	15	0	0	7	5	0		3	15
Fahrzeugbau	10	3	0	4	3	0		0	7
Elektromaterial	30	8	0	6	15	0		1	22
übriger Baubedarf	18	5	1	10	1	0		1	13
Masterbatch mit Flammschutzmittel	5	1	0	0	2	2		0	4
Total	124	19	1	40	53	2		9	105

¹⁾ Für diese Proben liegt keine direkte Brombestimmung vor; der Bromgehalt wurde aus dem analytisch ermittelten Gehalt des bromierten Flammschutzmittels berechnet

²⁾ Summe der Spalten 4 - 8

6.3.4 Ergebnisse der Antimonbestimmung

Mit Ausnahme von 9 Proben wurden sämtliche der 124 auf Brom untersuchten Proben zusätzlich auf Antimon untersucht; 105 dieser Proben enthielten > 0.1% Brom. In 80 der Proben wurde mindestens 0.1% Antimon ermittelt. Die meisten dieser antimonhaltigen Proben fielen in den Gehaltsbereich 1-5% (60%) und eine geringere Anzahl in die Bereiche 0.1-1% bzw. 5-25% (je 20%). Antimon kann als Synergist zu bromierten Flammschutzmitteln eingesetzt werden; häufig liegt dabei das Brom/Antimon-Verhältnis im Bereich von 2-3. Wir gehen davon aus, dass synergistische Effekte bei Brom/Antimon-Verhältnissen von 1-10 beabsichtigt sind. Insgesamt fallen 56 Proben (d.h. 81%) der antimonhaltigen Proben in diesen Bereich (Kolonne 9 in Tab. 11). Antimon in gänzlicher Abwesenheit von Brom (< 0.1%) wurde sogar nur in 2% der untersuchten Proben festgestellt. Brom ohne Antimon wurde in rund 21% der bromhaltigen Proben ermittelt.

Tab. 11 Antimongehalte in 115 Beilstein-positiven Proben¹⁾; davon enthalten 15 Proben > 0.1% Brom

Produktgruppe	Anzahl Proben (%-Anteil)									
	Antimongehalte (%)					nicht bestimmt	total > 0.1	Brom/Antimon-gehalt (g/g)	"nur Antimon" ³⁾	"nur Brom" ⁴⁾
	≤ 0.1	> 0.1 - 1	> 1 - 5	> 5 - 25	> 30					
Bürogeräte	15	4	21	3	0	2	28	25	0	13
Haushalt-Elektrogeräte	2	3	5	2	0	3	10	9	0	2
Fahrzeugbau	4	1	1	4	0	0	6	3	0	2
Elektromaterial	6	2	17	4	0	0	23	20	1	1
übriger Baubedarf	7	5	4	0	0	4	9	5	0	5
Masterbatch mit Flammenschutzmittel	1	0	0	2	2	0	4	3	1	1
Total	35	15	48	15	2	9	80	65 (81)	2 (2)	24 (23) ⁵⁾

¹⁾ Identische Proben wie in Tab. 10 abzüglich den in Kolonne "nicht bestimmt" aufgeführten Proben: 124 abzüglich 9 = 115 (Summe Kolonnen 2 und 8)

²⁾ Indiziert Einsatz von Antimon als Synergisten; Brom:Antimon-Verhältnis beträgt meist 2-3; nur Proben mit > 0.1 % Brom und > 0.1 % Antimon berücksichtigt

³⁾ > 0.1 % Antimon; < 0.1 % Brom

⁴⁾ > 0.1 % Brom; < 0.1 % Antimon

⁵⁾ 24 "nur Brom" von 105 bromhaltigen Proben: 23%

6.3.5 Herkunft der bromhaltigen Kunststoffe

Als Herkunft wurde das Herstellerland des Kunststoffes definiert, was bedeutet, dass dieses nicht in allen Fällen mit dem Herstellerland des fertigen Kunststoffprodukts identisch ist. Zur Ermittlung der Herkunft der Kunststoffe mussten vor der Berichterstellung umfassende Abklärungen bei Lieferanten und Importeuren getätigt werden. Die untersuchten bromhaltigen Kunststoffe stammten aus 11 europäischen, 5 asiatischen und 2 nordamerikanischen Staaten (Tab. 12). Dabei kamen 94% der Kunststoffe je hälftig aus Europa und Asien; die restlichen 6% fielen auf Nordamerika. Bei den Bürogeräten und Haushalt-Elektrogeräten stammten mindestens doppelt so viele aus Asien wie Europa. Gerade umgekehrt dominierte bei den Produktgruppen Elektromaterial und übriger Baubedarf weitgehend die europäische Herkunft der Kunststoffe.

Tab. 12 Herkunft der bromhaltigen Proben. Datenbasis: 105 Proben mit > 0,1 % Brom

Produktgruppe	Anzahl Proben nach Herkunftsländern																						
	Europa										Asien					Nordamerika							
	Schweiz	Belgien	Dänemark	Deutschland	Grossbritannien	Frankreich	Niederlande	Italien	Österreich	Schweden	Spanien	total	China	Taiwan	Japan	Korea	Malaysia	total	Mexiko	USA	total	unbekannt	total
Bürogeräte	0	2	0	5	2	2	0	2	1	0	0	14	2	3	17	4	28	0	1	1	1	44	
Haushalt-Elektrogeräte	1	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	4	3	8	0	0	11	0	0	0	0	15	
Fahrzeugbau	1	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	4	0	0	0	0	0	2	1	3	0	7	
Elektromaterial	2	5	0	2	0	0	7	0	0	0	1	17	1	3	0	0	4	0	1	1	0	22	
übriger Baubedarf	4	0	1	3	1	0	0	0	1	0	0	10	0	0	0	2	0	0	1	1	0	13	
Masterbatch mit Flammenschutzmittel	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0	3	0	1	0	0	1	0	0	0	0	4	
total	8	8	1	13	3	2	8	5	2	1	1	52	6	15	17	6	2	46	2	4	6	1	105

6.3.6 Welche Kunststoffarten sind in den halogenhaltigen Proben präsent?

Von 124 Beilstein-positiven Proben wurde die Kunststoffart identifiziert (Datenbasis: Proben, die auch auf Brom untersucht wurden). Die Angaben stammten vorwiegend vom Lieferanten, zu einem kleineren Teil erfolgten Labortests. Tabelle 13 zeigt, dass 14 Kunststoffarten den Thermoplasten und lediglich 4 den Duroplasten angehören. Bei den Thermoplasten waren ABS, HIPS und PBT die wichtigsten Vertreter, bei den Duroplasten die Epoxide. Von der Anzahl Proben her dominierten die Thermoplaste mit 75% gegenüber den Duroplasten (restliche 25%). Beilstein-positive Thermoplaste wie auch Duroplaste sind bei den Bürogeräten beide stark vertreten. Bei den Produktgruppen Haushalt-Elektrogeräte, Elektromaterial, übriger Baubedarf und Masterbatches sind Thermoplaste vorherrschend, währenddem beim Fahrzeugbedarf etwas mehr Duroplaste zu finden sind.

Tab. 13 Kunststoffarten von 124 Beilstein-positiven Proben (Datenbasis: Proben, die auf Brom untersucht wurden)

Produktgruppe	Anzahl Proben																					
	Thermoplaste															Duroplaste						
	ABS	EPS	EVA	HIPS	PA	PAN	PBT	PC	PE	PET	PP	PS	PVC	XPS	total	EP	PIR	PUR	SP	total	unbek.	total
Bürogeräte	13			6		1		2		3		6	1		32	13				13	1	46
Haushalt-Elektrogeräte	5			8		1		1							14	1				1		15
Fahrzeugbau	1											2			4	6				6		10
Elektromaterial	3		1	2	4		13						2		25		2		2	3		30
übriger Baubedarf		4							3		3	1	2	2	15		1	1	1	3		18
Masterbatch mit Flammschutzmittel					1				3						4	1			1			5
Total	22	4	1	16	6	1	14	2	6	3	5	7	5	2	94	21	1	3	1	26	4	124

Thermoplaste:
 ABS = Acrylnitril-Butadien-Styrol
 EPS = expandiertes Polystyrol
 EVA = Ethylen-Vinylacetat
 HIPS = schlagfestes Polystyrol
 PA = Polyamid
 PAN = Polyacrylnitril
 PBT = Polybutylenterephthalat

PC = Polycarbonat
 PE = Polyethylen
 PET = Polyethylenterephthalat
 PP = Polypropylen
 PS = Polystyrol
 PVC = Polyvinylchlorid
 XPS = vernetztes Polystyrol

Duroplaste:
 EP = Epoxid
 PIR = Polyisocyanurat
 PUR = Polyurethan
 SP = gesättigtes Polyester

6.3.7 Verbreitung der bromierten Flammschutzmittel

Von den untersuchten Proben enthielten 0.4% DecaBB, 0% PentaBDE, 1% OctaBDE, 3% DecaBDE und je 2% TeBBPA und HCBD (Tab. 14). In 37 der 105 als bromhaltig (> 0.1%) ermittelten Kunststoffen konnten somit eine oder mehrere der genannten bromierten Flammschutzmittel nachgewiesen werden.

DecaBB wurde lediglich in zwei Proben und in geringer Konzentration gefunden (ohne signifikante Flammschutzwirkung). Die beiden Proben stammten aus der Schweiz bzw. Italien und das detektierte Flammschutzmittel taxieren wir als „Verschmutzung“ beispielsweise durch die Verwertung von Recyclingchargen oder Restbeständen.

Erfreulicherweise wurde das umstrittenste der PBDE das PentaBDE in keinem der untersuchten Kunststoffe nachgewiesen. Die OctaBDE-haltigen Kunststoffe waren gegenüber den DecaBDE-haltigen Kunststoffen deutlich untervertreten (Tab. 14). Diese beiden PBDE wurden in mehreren Produktgruppen gefunden.

Im Gegensatz dazu wurde HBCD vornehmlich bei Produkten des „übrigen Baubedarfs“ eingesetzt und hier ausschliesslich in PS-Isolationsschäumen. Bei der einzigen Probe aus einem andern Bereich handelte es sich um eine Glühlampenfassung aus HIPS, die zu einer Weihnachtsbeleuchtung gehörte (Produktgruppe Elektromaterial).

TBBPA wurde hauptsächlich in Kunststoffen von Bürogeräten festgestellt. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass die in diesem Projekt vornehmlich eingesetzte Methode (Aufschluss oder Extraktion gefolgt von GC/ECD) reaktiv in den Kunststoff eingebundenes TBBPA sowie TBBPA-Derivate nicht nachzuweisen vermag. Einzig die punktuell eingesetzte FTIR-Analyse vermag auch TBBPA-Derivate und möglicherweise auch reaktiv eingebundenes TBBPA zu detektieren aber nicht zu differenzieren; in 5 von 42 untersuchten bromhaltigen Kunststoffen wurden solche TBBPA-Formen gefunden (vgl. Kap. 6.3.8).

Fachberichten kann man entnehmen, dass reaktiv eingebundenes TBBA in Leiterplatten weit verbreitet ist und TBBPA-Derivate sich zunehmender Beliebtheit erfreuen [z.B. TBBPA bis(2-hydroxyethylether), TBBPA bis (2,3-dibrompropylether), TBBPA bis(allylether)]. Bezüglich Emission aus den Kunststoff-Produkten sind reaktiv eingebundenes TBBPA und TBBPA-Derivate allerdings kaum relevant.

Tab. 14 Verbreitung der Zielverbindungen in den untersuchten Produktgruppen. Datenbasis: 105 Proben mit > 0.1% Brom

Produktgruppe	Anzahl Proben (%-Anteil der untersuchten Kunststoffe)								
	total untersucht	Brom	Nachweis der Zielverbindungen						Zielverbindungen Herkunft
		> 0.1 %	DecaBB	OctaBDE ¹⁾	DecaBDE	HBCD	TBBPA ²⁾	total nach- gewiesen ³⁾	
Bürogeräte	104	44	0	1 (TW)	2 (I, J)	0	8 (4xJ, CHN, GB, TW, MAL)	10 [11]	Asien: 8 Europa: 2
Haushalt- Elektrogeräte	95	15	1 (I)	2 (TW, CH)	7 (6xTW, I)	1 (CHN)	2 (TW, NL)	12 [13]	Asien: 8 Europa: 4
Fahrzeugbau	62	7	1 (CH)	0	0	0	0	1	Europa: 1
Elektromaterial	112	22	0	1 (TW)	3 (2xTW, E)	0	0	3 [4]	Asien: 2 Europa: 1
übriger Baubedarf	102	13	0	0	2 (USA, I)	7 (3xD, 2xCOR, A, GB)	0	9	Asien: 2 Europa: 6 Amerika: 1
Masterbatch mit Flammschutzmittel	11	4	0	0	1 (B)	0	1 (TW)	2	Asien: 1 Europa: 1
total	486 (100)	105 (22)	2 (0.4)	4 (0.8)	15 (3.1)	8 (1.6)	11 (2.3)	37 [40] (7.6)	Asien: 21 Europa: 15 USA 1

¹⁾ drei Proben enthielten gleichzeitig ein zweites Flammschutzmittel (2xTBBPA, 1xDecaBDE)

²⁾ Der Service cantonal de toxicologie industrielle et de protection contre la pollution intérieure de Genève ermittelte mittels FTIR in 5 von 11 Kunststoffen reaktiv eingebundenes TBBPA oder TBBPA-Derivate; bei den übrigen Proben war die eingesetzte Methoden nicht in der Lage, diese TBBPA-Anwendungen zu erfassen.

³⁾ in eckigen Klammern Anzahl Nennungen; die Anzahl Proben fällt teilweise geringer aus infolge gleichzeitiger Präsenz von 2 Zielverbindungen

Abkürzungen:	A (Österreich)	COR (Korea)	I (Italien)	TW (Taiwan)
	B (Belgien)	D (Deutschland)	J (Japan)	USA (Vereinigte Staaten von Amerika)
	CH (Schweiz)	E (Spanien)	MAL (Malaysia)	
	CHN (China)	GB (Großbritannien)	NL (Niederlande)	

Sämtliche Zielverbindungen wurden in stark unterschiedlichen Gehalten angetroffen. Nachfolgend werden die mittleren Gehalte wiedergegeben: OctaBDE 2%, DecaBDE 5%, HBCD 2% und TBBPA 10%. Mehr Details können der Tabelle 15 entnommen werden.

Tab. 15 Gehalte der bromierten Zielverbindungen

	DecaBB	OctaBDE	DecaBDE	HBCD	TBBPA
Anzahl Proben mit Nachweis	2	4	15	8	11
Gehaltsbereich (%)	0.002 - 0.1 %	0.4 - 3	1 - 8	0.7 - 5	2 - 20
Mittlerer Gehalt (%)	0,06	1.8	4.6	2.3	10.2

6.3.8 Identifizierung weiterer bromierter Flammschutzmittel

Der Service cantonal de toxicologie industrielle et de protection contre les pollutions intérieures de Genève analysierte drei Gruppen von Proben hinsichtlich weiterer Flammschutzmittel mittels FTIR und verglich deren Spektren mit einer Bibliothek mit über 600 Flammschutzmitteln. Es sei aber an dieser Stelle festgehalten, dass auch diese Methode nicht primär darauf ausgelegt war, andere als die Zielverbindungen zu erfassen.

Gruppe 1: Von 47 im Kanton Genf erhobenen Proben enthielten 11 Brom. Die FTIR-Analyse ergab für 5 der bromhaltigen Proben, dass diese reaktiv eingebundenes TBBPA oder TBBPA-Derivate enthielten. Die andern 6 bromhaltigen Proben bestanden aus Polystyrol und die Analyse ergab für alle Proben Hinweise auf bromiertes Polystyrol.

Gruppe 2: Das Amt für Umweltschutz und Energie Basel-Landschaft untersuchte eine Reihe von Kunststoffen mittels gaschromatographischer Methode ohne eine der Zielverbindungen festzustellen. 12 dieser Kunststoffe mit Bromgehalten von 3-10% wurden mittels FTIR-Methode untersucht; aber auch damit konnte keine der Zielverbindungen nachgewiesen werden. Für zwei Polystyrolproben ergab die FTIR-Analyse Hinweise auf die Anwesenheit von bromiertem Polystyrol.

Gruppe 3: Das Kantonale Labor Aargau untersuchte eine Reihe von Kunststoffen hinsichtlich der Zielverbindungen. 19 dieser Proben, in denen mittels gaschromatographischer Methode keine der Zielverbindungen ermittelt werden konnten, hingegen aber 2-17% Brom vorlag, wurden mittels FTIR-Methode mit folgendem Resultat untersucht:

- 1 Probe: Hinweis auf Tri(beta-chlorisopropyl)phosphat
- 1 Probe: Hinweis auf bromiertes Polystyrol
- 5 Proben: nicht identifizierbare Substanz
- 2 Proben: Hinweise auf Tetrabromphthalat
- 8 Proben: Spektrum ähnlich zu „Merlon“ der Firma Bayer und „Lexan“ der Firma General Electric Company (zu diesen Produkten liegen keine näheren Angaben vor)
- 2 Proben: zuwenig Probenmaterial für eine Analyse

In insgesamt 42 analysierten bromhaltigen Proben (ohne Feststellung von additiv zugegebenen Zielverbindungen) wurde somit 9 Mal ein Hinweis auf ein bromiertes Polystyrol erhalten sowie je einmal ein Hinweis auf Tetrabromphthalat und auf das nicht-bromierte Tri(beta-chlorisopropyl)phosphat. Unter der Annahme der Korrektheit dieser Beurteilungen käme den bromierten Polystyrolen eine hohe Bedeutung unter den bromierten Flammschutzmitteln zu.

7. Literatur

- [1] Verordnung über umweltgefährdende Stoffe, Stoffverordnung (StoV)
- [2] Chemikalien-Risikoreduktionsverordnung (Entwurf, ersetzt mit dem neuen Chemikalienrecht in Bezug auf die Verbotsregelungen die Stoffverordnung)
- [3] Status of regulatory activity in Europe and the United States impacting brominated flame retardants, Eighth Annual BBC Conference on Flame Retardancy, Juni 1997, M. L. Hardy. Seite 24-31
- [4] Voluntary Industry Commitment by the Major Global Producers of Selected Brominated Flame Retardants covered under OECD Risk Reduction Programme, 1995
- [5] Richtlinie 76/769/EWG vom 27. Juli 1976 des Rates für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen [Verbot für PBB, Tris-(aziridinyl)-phosphinoxid, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat in Textilartikeln, die dazu bestimmt sind mit der Haut in Kontakt zu kommen]
- [6] Richtlinie 2003/11/EG vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der RL 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether) [Verbot für PentaBDE und OctaBDE, Höchstwert 0.1%]
- [7] 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 [Verbot ab 1.7.2006 für Pb, Hg, Cd, Cr(VI), PBB, PBDE; DecaBDE in Überprüfung]
- [8] Flame retardants – their chemistries, applications, performance and environmental risk assessment, Vortrag Sander Kron, Flammschutzmittel-Workshop EAWAG Dübendorf, 29.8.2003
- [9] Stoffflussanalyse für ausgewählte bromierte Flammschutzmittel in der Schweiz, Vortrag von Leo Morf, Geopartner, Flammschutzmittel-Workshop EAWAG Dübendorf, 29.8.2003
- [10] Für Bromverbindungen schmilzt der Kredit – trotz Kostenvorteil, Chemische Rundschau Nr. 7, 31. März 2000 (Seite 16)
- [11] An overview of brominated flame retardants in the environment. Cynthia A. de Wit. Chemosphere, 46, 2002 (Seite 583-624)
- [12] Phosphorbasierte Flammschutzmittel in der Innenraumluft: Immissionsmessungen und Risikoabschätzung, Vortrag von Daniel Bürgi, Friedli Geotechnik, Flammschutzmittel-Workshop EAWAG Dübendorf, 29.8.2003
- [13] Moderne Flammschutzmittel für Kunststoffe, Kurs im Haus der Technik Essen, Leitung Rüdiger Walz, Juni 1998

- [14] Flammschutzmittel – Trends und Innovationen, Jürgen H. Troitzsch, KU Kunststoffe, 2002, S. 41-44
- [15] Stoffflussanalyse ausgewählter polybromierter Flammschutzmittel für die Schweiz. Zwischenbericht Geopartner AG & Ressourcenmanagement Agentur, im Auftrag des BUWAL, Dezember 2000
- [16] persönliche Mitteilung, BAG, Juni 1998
- [17] Flammschutzmittel, Jürgen Troitzsch, KU Kunststoffe Jahrgang 89, 7, 1999 (S. 96-100)
- [18] Increasing concentrations of decabromodiphenyl ether in Swiss sewage sludge since 1993, Martin Kohler, Markus Zennegg, Andreas C. Gerecke, Peter Schmid und Norbert Heeb (Vorabdruck 2003)
- [19] Umweltverhalten von bromierten Flammschutzmitteln, Martin Kohler EMPA, Flammschutzmittel-Workshop EAWAG Dübendorf, 29.8.2003
- [20] Pentabromdiphenylether. Summary Risk Assessment Report. European Commission, Joint Research Centre; Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, Ispra, 2001
- [21] Diphenylether, Octabromoderivative. Summary Risk Assessment Report, Joint Research Centre; Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, Ispra, 2001
- [22] Risk reduction monograph No. 3: selected brominated flame retardants, OECD 1994
- [23] Daten zu 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan, Umweltbundesamt, Deutschland: www.umweltbundesamt.de/fwbs/themen/fue/riton/ux1334.htm
- [24] Formation of polyhalogenated Dibenzodioxin and Dibenzofurans during textile processings. Organohalogens Compounds Vol. 27 (1996), Seite 201-205
- [25] Formation of polybrominated dibenzofurans and –dioxins during extrusion production of a polybutyleneterephthalate/glasfibre resin blended with decabromodiphenylether/Sb₂O₃; product and workplace analysis. Organohalogen Compounds 2, Seite 318-324
- [26] Polybrominated biphenyls and diphenylethers in sperm whales and other marine mammals – a new threat to ocean life, Organohalogen Compounds Vol. 35, 1998, S. 383-386
- [27] Time-trend (1973-2000) of polybrominated diphenyl ethers in Japanese mother's milk. K. Akutsu et al., Chemosphere 53: 645-654, 2003
- [28] Developmental neurotoxicity of brominated flame-retardants, polybrominated diphenyl ethers and tetrabromo-bis-phenol A, Organohalogen Compounds Vol 35, 1998, S. 375-377

- [29] Emissionen von Flammenschutzmitteln aus Bauprodukten und Konsumgütern, Vortrag von Oliver Hahn, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Berlin (BAM), Flammenschutzmittel-Workshop EAWAG Dübendorf, 29.8.2003
- [30] Europäisches Chemikalienbüro (www.ecb.jrc.it siehe ESIS [EU Existing Substances Information System])
- [31] Antimonverbindungen als Flammenschutzmittel: Verwendung und Senken, Vortrag von Annette Johnson, EAWAG, Flammenschutzmittel-Workshop EAWAG Dübendorf, 29.8.2003
- [32] Polybrominated Flame Retardants – Priority Existing Chemicals, Assessment Report No. 20, National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS), Juni 2001
- [33] Brominated Flame Retardants – A substance flow analysis and assessment of alternatives. Danish EPA, No. 494, 1999
- [34] Flame Retardants: A general introduction, Environmental Health Criteria 192, World Health Organization, Geneva, 1997
- [35] Spezialausgabe zu polybromierten Diphenylethern, Chemosphere Vol 46, Issue 5, Februar 2002
- [36] Brominated Flame Retardants, Swedish Environmental Protection Agency, Report 5065, Cynthia A. de Witt, Stockholm 2000
- [37] What fate for the brominated fire retardants? Rebecca Renner, Environ. Sci. Technol. May 2000, S. 222-226
- [38] Nachweis und Quantifizierung von bromierten Flammenschutzmitteln in Kunststoffen, Diplomarbeit Fachhochschule beider Basel Muttenz, Thomas Frey, Januar 1999
- [39] Bromierte Flammenschutzmittel in Kunststoffen – eine orientierende Marktuntersuchung als Grundlage für eine gesamtschweizerische Schwerpunktaktion, Lukas Wegmann, Milena Werfeli, Rainer Bachmann und Josef Tremp, Amt für Umweltschutz und Energie Basel-Landschaft; Verena Figueiredo, Kantonales Labor Basel-Stadt, Dezember 1999
- [40] Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kap. 60 B „Ringversuche“ (veröffentlicht 1989), Bundesamt für Gesundheit